Synthesen von Stilben- und Indol-Derivaten sowie von 4,6-Dinitro-isophtalsäure aus 4,6-Dinitro-1,3-xylol

---

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Otto Schmid
aus Muttenz (Baselland)

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1935

Synthesen von Stilben- und Indol-Derivaten sowie von 4,6-Dinitro-isophtalsäure aus 4,6-Dinitro-1,3-xylol

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Otto Schmid
aus Muttenz (Baselland)

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1935

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren *H. Rupe* und *P. Ruggli*.

Basel, den 25. November 1935.

Prof. Dr. *A. Portmann*,
Dekan.

Herrn *Otto Schmid* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 25. November 1935 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Synthesen von Stilben- und Indol-Derivaten sowie von 4,6-Dinitro-isophtalsäure aus 4,6-Dinitro-1,3-xylol

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

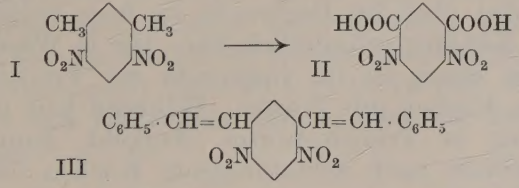
R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XVIII, Fasciculus Secundus und Quintus. 1935

MEINEN ELTERN

Über 4,6-Dinitro-isophtalsäure und einige Kondensationsprodukte aus Dinitro-xylol und Dinitro-toluol mit Aldehyden.

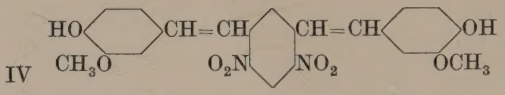
Zur Fortsetzung unserer Studien war uns die Kenntnis der 4,6-Dinitro-isophtalsäure (II) erwünscht. Die Oxydation des 4,6-Dinitro-1,3-xylols (I) bietet sich als nächster Weg zu ihrer Darstellung, doch ist die Angreifbarkeit der Methylgruppen durch die anwesenden Nitrogruppen derart herabgesetzt, dass nach *G. Errera* und *R. Maltese*[1]) bei Anwendung der üblichen Oxydationsmittel höchstens eine derselben zu Carboxyl oxydiert wird und eine Dinitro-m-toluylsäure entsteht. Verwandelt man hingegen die Nitrogruppen durch Reduktion und Acetylierung in Acetaminogruppen, so ist die Oxydation zur Di-acetamino-isophtalsäure nach *M. T. Bogert* und *A. H. Kropff*[2]) mit Hilfe von Kaliumpermanganat leicht ausführbar.



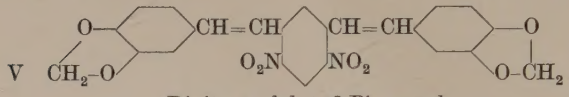
Da uns an der Beibehaltung der Nitrogruppen gelegen war, wurde zunächst versucht, die Oxydation der Seitenkette durch Ein-

[1]) G. **33**, II. 277 (1903).
[2]) Am. Soc. **31**, 841 (1909).

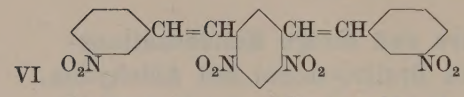
führung einer Doppelbindung zu erleichtern. Das Kondensationsprodukt aus Dinitro-xylol und zwei Mol Benzaldehyd (III)[1]) erwies sich — wohl hauptsächlich wegen seiner Schwerlöslichkeit — als sehr resistent. Das analoge Kondensationsprodukt mit zwei Mol Furfurol[2]) war leichter angreifbar, aber ebenfalls wenig geeignet. Wir stellten daher für weitere Oxydationsversuche die im folgenden formulierten Kondensationsprodukte aus 4,6-Dinitro-1,3-xylol bzw. 2,4-Dinitrotoluol mit einigen Aldehyden dar, die entweder direkt oder nach entsprechender Umwandlung oxydierbar sein sollten.



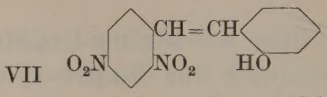
Dinitro-xylol + 2 Vanillin



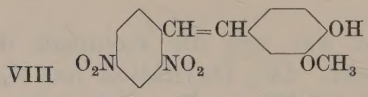
Dinitro-xylol + 2 Piperonal



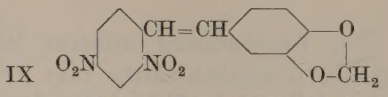
Dinitro-xylol + 2 m-Nitrobenzaldehyd



Dinitro-toluol + Salicylaldehyd



Dinitro-toluol + Vanillin



Dinitro-toluol + Piperonal

Das Kondensationsprodukt aus Dinitro-xylol und Vanillin (IV) z. B. war in der Tat durch Oxydationsmittel leicht abzubauen, doch wurde dieser Weg wieder verlassen, da sich inzwischen auch die direkte Oxydation des Dinitro-xylols durchführen liess. *M. Giua*[3]) hat Trinitro-xylol in konz. Schwefelsäure bei 80—90° mit Chromtrioxyd zu Trinitro-isophtalsäure oxydiert. Mit dem gleichen Reagens konnten wir auch das 4,6-Dinitro-1,3-xylol mit 75% der Theorie Ausbeute in 4,6-Dinitro-isophtalsäure (II) überführen, wobei aber im Gegensatz zu dem vorher genannten Beispiel starke Kühlung erforderlich war. Die in Wasser und Äther spielend lösliche Säure ist im Gegensatz zur Trinitro-verbindung beständig gegen Kochen mit Wasser. Während jene unter Kohlendioxydabspaltung in Trinitro-benzol übergeht, konnten wir die Dinitro-isophtalsäure nach achtstündigem Kochen ihrer wässrigen Lösung unverändert zurückgewinnen, ohne Dinitro-benzol zu finden.

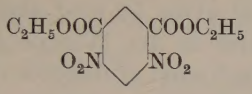
[1]) *W. Borsche*, A. **386**, 351 (1911); *P. Ruggli, A. Zimmermann* und *R. Thouvay*, Helv. **14**, 1251, 1253 (1931).

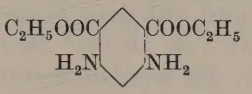
[2]) *P. Ruggli, A. Zimmermann* und *R. Thouvay*, Helv. **14**, 1251, 1255 (1931).

[3]) G. **52**, I. 183 (1922).

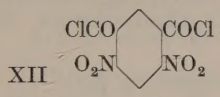
Unsere Säure (Smp. 234°) ist verschieden von der durch direkte Nitrierung der Iso-phtalsäure von *A. Claus* und *S. Wyndham*[1]) erhaltenen *x,x*-Dinitro-isophtalsäure (Smp. 215°), was insofern selbstverständlich ist, als letztere auch aus 5-Nitro-isophtalsäure erhalten werden kann. Eher könnte man eine Identität unseres Produktes mit der hinsichtlich Stellung der Nitrogruppen ebenfalls noch nicht näher bezeichneten Dinitro-isophtalsäure (Smp. 215°) diskutieren, welche *A. Mailhe*[2]) durch nitrierende Oxydation von 1-Methyl-3-äthyl-benzol neben andern Produkten erhalten hat. Da sie aber — abgesehen vom Schmelzpunktsunterschied — durch Ätherzusatz gefällt wird (unsere Säure ist in Äther spielend löslich) und weiterhin von einem ätherlöslichen Teil die Rede ist, könnte vielleicht ein Gemisch von 4,6- und 2,4-Dinitro-verbindung vermutet werden.

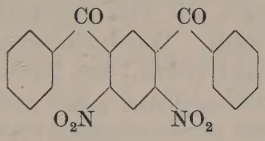
Die Dinitro-isophtalsäure wurde durch ihren Diäthyl-ester (X, über das Silbersalz bereitet) und den Mono-äthylester näher charakterisiert. Ersterer geht bei der Reduktion in den schon von *Bogert* und *Kropff*[3]) beschriebenen 4,6-Diamino-isophtalsäure-diäthylester (XI) über.

X 

XI 

Ferner wurde mit Hilfe von Thionylchlorid das Säurechlorid (XII) dargestellt; es gibt beim Umsatz mit Benzol und Aluminiumchlorid das zu erwartende 1,3-Di-benzoyl-4,6-dinitro-benzol (XIII). Dieses ist nach seinen Eigenschaften verschieden von den durch Nitrierung des m-Dibenzoyl-benzols (Iso-phtalophenons) von *E. Ador*[4]) erhaltenen, nicht näher definierten Produkten.

XII 

XIII 

Experimenteller Teil.

4,6-Dinitro-isophtalsäure (Formel II).

10 g 4,6-Dinitro-1,3-xylol[5]) werden in 150 cm³ konz. Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen gelöst und erkalten gelassen. Die gelbliche Lösung wird in einer Kältemischung auf —10° gekühlt, worauf man unter mechanischem Rühren in einer Stunde die Lösung von 23 g Chromtrioxyd (ber. 20,4 g) in 16 cm³ Wasser zutropft. Man reguliert das Eintropfen derart, dass die Temperatur nicht über 20° steigt.

---

[1]) J. pr. [2] **38**, 314 (1888).
[2]) Bl. [4] **29**, 290, 714 (1921); C. r. **173**, 161 (1921).
[3]) Am Soc. **31**, 844 (1909). [4]) B. **13**, 322 (1880).
[5]) *G. Errera* und *R. Maltese*, G. **33**, II. 277 (1903); *P. Ruggli, A. Zimmermann* und *R. Thouvay*, Helv. **14**, 1252 (1931).

Die Oxydation verläuft schnell unter Grünfärbung; erst gegen Schluss wird die Lösung infolge von etwas unveränderter Chromsäure dunkeloliv. Während der Reaktion bildet sich ein leichter Schaum von Kohlendioxyd, das durch teilweise Zersetzung der Dinitrosäure entsteht.

Nach beendigter Zugabe rührt man weitere 15 Minuten, so dass die Temperatur auf 5° sinkt, und giesst in 750 cm³ Eiswasser. Bisweilen scheiden sich dabei geringe Mengen (bis 0,5 g) einer schwerer löslichen Säure ab, die nach ihrem Schmelzpunkt (einmal aus Alkohol krystallisiert 165—168°) wahrscheinlich aus 2,4-Dinitro-5-methylbenzoesäure (Dinitro-m-toluylsäure) besteht; sie ist durch unvollständige Oxydation gebildet und wird durch Filtration entfernt.

Das Filtrat wird mit 300 und 100 cm³ Äther ausgeschüttelt, die gelborangen Ätherlösungen abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und auf dem Wasserbad bis auf etwa 10 cm³ abdestilliert. Auf Zusatz von 10 cm³ Benzol tritt schon in der Wärme Krystallisation ein. Es werden dann noch weitere 5 cm³ abdestilliert, worauf beim Erkalten 6—7 g der gelblichen Dinitro-isophtalsäure auskrystallisieren, die roh bei etwa 225° unter Zersetzung schmilzt. Aus der Mutterlauge werden durch Verdunsten noch weitere 3—4 g einer weniger schönen rötlichen Krystallmasse vom unscharfen Smp. 190—215° erhalten, die erneut mit Äther-Benzol gereinigt werden. Durch Umkrystallisieren der rohen Säure aus Nitrobenzol von 160° (für 1 g etwa 4 cm³) werden gelbliche Nädelchen erhalten, die abgesaugt, auf Ton gepresst und mit warmem Benzol gewaschen werden. Nach Wiederholung des Umkrystallisierens liegt der Schmelzpunkt (Zers.) bei 234—235°.

4,700 mg Subst. gaben 6,440 mg CO_2 und 0,695 mg H_2O
4,925 mg Subst. gaben 0,4861 cm³ N_2 (13°, 704 mm)
0,1085 g verbrauchten nach Lösen in Wasser 4,21 cm³ 0,2-n. Natronlauge

$C_8H_4O_8N_2$	Ber. C 37,49	H 1,58	N 10,94	Äquiv.-Gew.	128,0
	Gef. „ 37,37	„ 1,65	„ 10,91	„	128,9

Die Säure ist in Wasser sehr leicht löslich, ebenso in Äther, Eisessig, Aceton und Essigester, mässig löslich in Nitrobenzol, schwer löslich in Benzol, Toluol und Xylol.

Zur Prüfung auf etwaige Zersetzlichkeit wurden 0,1 g Säure in 15 cm³ Wasser gelöst und 8 Stunden am Rückflusskühler gekocht, nach Erkalten mit Soda schwach alkalisch gemacht, wobei die starke Kohlendioxydentwicklung zeigte, dass jedenfalls noch eine reichliche Menge Säure vorhanden war. Nach Ausschütteln mit Äther hinterliess dieser keinen Rückstand, ein Zeichen, dass kein Dinitrobenzol entstanden war. Die wässrige Lösung wurde nach Ansäuern wieder ausgeäthert; aus dem Äther liess sich in gewohnter Weise die unveränderte Dinitro-isophtalsäure zurückgewinnen, die den Smp. 227° anstatt 234° zeigte.

4,6-Dinitro-isophtalsäure-diäthylester (Formel X).

10 g rohe Dinitro-isophtalsäure wurden in 30 cm³ heissem Wasser gelöst und mit einer Lösung von 13,5 g Silbernitrat in 15 cm³ heissem Wasser versetzt. Nach kurzer Zeit fiel das pulvrige gelbe Silbersalz aus, worauf man noch die berechnete Menge Natriumacetatlösung zusetzte. Nach einstündigem Stehen wurde abgesaugt, ausgewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet.

Das Silbersalz wurde mit 40 g Äthyljodid übergossen, wobei unter freiwilligem Aufkochen gelbes Silberjodid abgeschieden wurde. Es wurde unter Rühren noch eine Stunde am Rückfluss erwärmt, das überschüssige Äthyljodid abdestilliert und der trockene Rückstand zweimal mit 50 bzw. 30 cm³ Alkohol ausgekocht. Die heiss filtrierte Lösung wurde auf dem Wasserbad auf 30 cm³ eingeengt, worauf der Diäthylester in weissen Blättchen krystallisierte, die nach Umkrystallisieren aus Alkohol (1 g : 10 cm³) den konstanten Smp. 124° zeigten.

4,980 mg Subst. gaben 8,485 mg CO_2 und 1,690 g H_2O
4,690 mg Subst. gaben 0,3631 cm³ N_2 (13°, 706 mm)
$C_{12}H_{12}O_8N_2$ Ber. C 46,14 H 3,87 N 8,97%
Gef. „ 46,47 „ 3,80 „ 8,58%

Mono-äthylester. Nach Abtrennung des Diäthyläthers gab die Mutterlauge beim Eindunsten olivfarbige verharzte Krystalle, die nach Abpressen auf Ton 3 g wogen. Sie wurden durch Waschen mit kaltem Benzol von Schmieren befreit, abgesaugt und wieder auf Ton getrocknet. Das nunmehr weisse Pulver wurde aus heissem Benzol, Toluol, Alkohol — worin es sehr leicht löslich ist — und nochmals aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und ergab schöne gelbliche Nädelchen vom Smp.154°, in denen nach der Analyse der saure Ester in nicht ganz reiner Form vorlag.

1,3-Di-benzoyl-4,6-dinitro-benzol (Formel XIII).

5 g Dinitro-isophtalsäure wurden mit 20 cm³ Thionylchlorid (grosser Überschuss) übergossen und die Suspension unter mechanischem Rühren drei Stunden unter Rückfluss gekocht, wobei alles mit gelbbrauner Farbe in Lösung ging. Das überschüssige Thionylchlorid wurde bei 40° im Vakuum abdestilliert, und das Säurechlorid hinterblieb als gelbbraune, krystallisierte Masse. Eine herausgenommene Probe, die nur auf Ton abgepresst war, zeigte den Smp. 95—105° unter Zersetzung; nach Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff liegt der Smp. bei 106°. Nun wurde die Krystallmasse in 30 cm³ Benzol aufgenommen und die braune Lösung portionsweise mit gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Erst beim Anwärmen auf dem Wasserbad trat unter Chlorwasserstoffentwicklung und Dunkelfärbung Reaktion ein. Nachdem insgesamt 10 g Aluminiumchlorid zugesetzt waren, wurde noch eine Stunde gelinde auf dem Wasserbad erwärmt und die dunkle Masse in 50 cm³ Eiswasser eingetragen. Sie wurde hierbei hellbraun und schied einen pulvrigen Niederschlag ab, der wegen seiner Schwerlöslichkeit und leichten Verharzung bisher nicht krystallisiert erhalten wurde.

Die ganze Masse wurde nun unter Zusatz von weiteren 200 cm³ Benzol ausgeschüttelt, die abgetrennte Benzolschicht mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und bis auf wenige cm³ abdestilliert, wobei 0,8 g gelbliche Nädelchen vom Smp. 172° krystallisierten, die nach Umkrystallisieren aus Eisessig und Essigester den Smp. 175° zeigten.

4,860 mg Subst. gaben 11,395 mg CO_2 und 1,300 mg H_2O
4,320 mg Subst. gaben 0,2945 cm³ N_2 (14°, 701 mm)
$C_{20}H_{12}O_6N_2$ Ber. C 63,81 H 3,22 N 7,54%
Gef. „ 63,94 „ 2,99 „ 7,48%

4,6-Diamino-isophtalsäure-diäthylester (Formel XI).

1,5 g 4,6-Dinitro-isophtalsäure-diäthylester (X) wurden in 25 cm³ kaltem Essigester gelöst und mit 50 cm³ Alkohol und 5 cm³ Wasser versetzt, wobei ein Teil der Substanz wieder auskrystallisierte. Die Suspension wurde mit Wasserstoff und 10 g Nickelkatalysator nach *H. Rupe* bei Zimmertemperatur hydriert; in 140 Minuten war die berechnete Menge von 670 cm³ aufgenommen.

Die vom Katalysator abgesaugte Lösung wurde bis auf 15 cm³ abdestilliert und heiss filtriert. Aus der schwach rötlich fluoreszierenden Lösung krystallisierten 1,07 g weisse seidenglänzende Nädelchen vom Smp. 171°; aus der Mutterlauge wurden weitere 0,1 g erhalten, so dass die Ausbeute 97% der Theorie beträgt. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol blieb der Schmelzpunkt konstant.

Dieser Ester ist bereits von *M. T. Bogert* und *A. H. Kropff*[1]) auf andere Weise dargestellt und in gelblichen Nadeln vom Smp. 171,5 erhalten worden; unser Präparat war völlig farblos.

1,3-Di-(3'-methoxy-4'-oxy-styryl)-4,6-dinitro-benzol (Formel IV) *aus 4,6-Dinitro-1,3-xylol und Vanillin.*

11,8 g Dinitro-m-xylol wurden mit 21 g Vanillin (ber. 18,24 g) zusammengeschmolzen und mit 15 kleinen Tropfen Piperidin unter Rühren versetzt. Die Masse wurde mit aufgesetztem Steigrohr 4 Stunden im Ölbad auf 140° erhitzt und nach nochmaligem Zusatz von 15 Tropfen Piperidin weitere 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Darauf schieden sich dunkle schmierige Krystalle ab, die nach Erkalten zweimal mit je 100 cm³ Alkohol ausgekocht 22,7 g Krystalle vom Smp. 246° hinterliessen, entsprechend 81,5% Ausbeute bezogen auf Dinitro-xylol. Sie wurden nochmals mit 50 cm³ Eisessig ausgekocht und aus 60 cm³ Nitrobenzol von 160° umkrystallisiert. Man erhielt 18 g schöne rote Krystalle vom Smp. 251° unter Zersetzung.

4,905 mg Subst. gaben 11,285 mg CO_2 und 1,915 mg H_2O
5,105 mg Subst. gaben 0,2896 cm³ N_2 (14°, 707 mm)
4,220 mg Subst. gaben 0,2259 cm³ N_2 (16°, 720 mm)
$C_{24}H_{20}O_8N_2$ Ber. C 62,05 H 4,34 N 6,04%
Gef. „ 62,75 „ 4,37 „ 6,27; 5,99%

[1]) Am. Soc. **31**, 844 (1909).

1,3-Di-(3',4'-methylendioxy-styryl)-4,6-dinitro-benzol (Formel V) *aus 4,6-Dinitro-1,3-xylol und Piperonal.*

2 g Dinitro-m-xylol und 4,6 g Piperonal wurden unter Zusatz von 5 kleinen Tropfen Piperidin 5 Stunden bei 140° kondensiert und nach weiterem Zusatz von 3 Tropfen Piperidin noch 3 Stunden erhitzt. Beim Erkalten der viskosen Schmelze wurde eine braune, mit Krystallen durchsetzte Masse erhalten, die nach dreimaligem Auskochen mit je 30 cm³ Alkohol krystallinisch wurde. Die abgesaugte Substanz wurde auf dem Wasserbad getrocknet und ergab 3,3 g vom unscharfen Smp. 192—200°. Das Produkt wurde nun zweimal mit je 10 cm³ Eisessig ausgekocht und heiss abgesaugt, wobei 1,95 g bordeauxrote Krystalle zurückblieben. Sie wurden aus heissem Eisessig in roten lanzettlichen Kryställchen, aus Xylol in verfilzten roten Nädelchen vom Smp. 215° (Zers.) erhalten. Sie sind sehr leicht löslich in heissem Nitrobenzol, wurden daraus aber in weniger schönen verfilzten Nädelchen erhalten, so dass sie schliesslich nochmals aus Xylol umgelöst wurden.

4,580 mg Subst. gaben 0,2651 cm³ N_2 (14°, 707 mm)
$C_{24}H_{16}O_8N_2$ Ber. N 6,09 Gef. N 6,40%

1,3-Di-(3'-nitro-styryl)-4,6-dinitro-benzol (Formel VI) *aus 4,6-Dinitro-1,3-xylol und m-Nitro-benzaldehyd.*

2 g Dinitro-m-xylol wurden mit 3,5 g m-Nitro-benzaldehyd und 3 kleinen Tropfen Piperidin zusammengeschmolzen und 9 Stunden auf 160° erhitzt. Es entstand eine gelbliche feste Masse, die nach zweimaligem Auskochen mit je 20 cm³ Alkohol 0,5 g ungelöste Substanz hinterliess. Nach weiterem Auskochen mit 20 cm³ Eisessig hinterblieben gelbolive Krystalle; durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Nitrobenzol von 160° wurden gelbe verfilzte Nädelchen vom Smp. 294° (Zers.) erhalten.

4,185 mg Subst. gaben 8,725 mg CO_2 und 1,275 mg H_2O
$C_{22}H_{14}O_8N_4$ Ber. C 57,12 H 3,05%
Gef. „ 56,86 „ 3,41%

2,4-Dinitro-2'-oxy-stilben (Formel VII) *aus 2,4-Dinitro-toluol und Salicyl-aldehyd.*

3,6 g 2,4-Dinitro-toluol wurden mit 2,5 g Salicyl-aldehyd und 5 Tropfen Piperidin im Glycerinbad am Steigrohr 8 Stunden auf 150° erhitzt. Eine Stunde nach Beginn kam die klare braune Lösung in ruhiges Sieden und es schieden sich Wassertropfen ab. Da beim Stehen über Nacht nichts krystallisierte, wurde die dunkelbraune Schmiere, welche noch stark nach Salicyl-aldehyd roch, mit Äther verrieben. Es schieden sich braune Flocken aus, die beim Absaugen wieder harzig wurden und daher nochmals mit Äther angerieben wurden. Das Ungelöste wurde der Destillation mit Wasserdampf

unterworfen, wobei zunächst etwas Salicyl-aldehyd und dann unverändertes Dinitro-toluol überging. Im Kolben blieben 2 g braunes Harz zurück, das aus wenig Eisessig als krystallines Pulver gewonnen wurde. Nach nochmaligem Umlösen aus Eisessig und schliesslich aus Benzol, in welchem die Substanz etwas schwerer löslich ist, wurden schöne braunorange Krystalldrusen vom Smp. 185—186° erhalten.

4,010 mg Subst. gaben 8,640 mg CO_2 und 1,370 mg H_2O
$C_{14}H_{10}O_5N_2$ Ber. C 58,72 H 3,52%
Gef. „ 58,76 „ 3,82%

2,4-Dinitro-3'-methoxy-4'-oxy-stilben (Formel VIII) *aus 2,4-Dinitro-toluol und Vanillin.*

7,2 g Dinitro-toluol wurden mit 6 g Vanillin auf 120° erwärmt und mit 8 Tropfen Piperidin versetzt, wobei sich die hellgelbe Lösung rotbraun färbte. Die Masse wurde 5 Stunden bei 120° gehalten, wobei sie schon in der Wärme zu einer dunklen Krystallmasse erstarrte. Nach Auskochen mit 50 cm³ Alkohol, Absaugen und Trocknen betrug die Ausbeute an rotbraunen Krystallen 10,4 g oder 83% der Theorie bezogen auf Dinitro-toluol. Die Substanz ist wenig löslich in heissem Alkohol und Benzol, etwas besser in heissem Eisessig oder Xylol. Nach Umlösen aus den beiden letzteren Lösungsmitteln lag der Smp. bei 191°.

4,005 mg Subst. gaben 8,430 mg CO_2 und 1,510 mg H_2O
$C_{15}H_{12}O_6N_2$ Ber. C 56,97 H 3,83%
Gef. „ 57,41 „ 4,23%

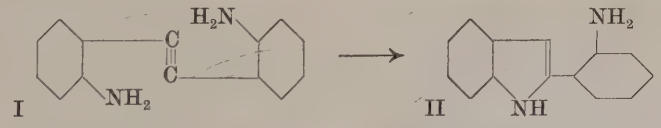
2,4-Dinitro-3',4'-methylen-dioxy-stilben (Formel IX) *aus 2,4-Dinitro-toluol und Piperonal.*

3,6 g Dinitro-toluol und 3,0 g Piperonal wurden zusammengeschmolzen und bei 100° mit 5 kleinen Tropfen Piperidin versetzt, wobei sich die hellgelbe Schmelze dunkelbraun färbte. Die Temperatur wurde dann auf 160° gesteigert. Nach 3 Stunden hatten sich einzelne Krystalle abgeschieden. Beim Erkalten wurde eine verharzte Krystallmasse erhalten, die nach Auskochen mit 25 cm³ Alkohol 4,2 g Rückstand hinterliess. Dieser wurde nun aus heissem Eisessig (1 g : 20 cm³) und schliesslich aus Xylol umkrystallisiert und gab derbe dunkelbraune Krystalle mit bläulichem Oberflächenglanz vom Smp. 178—179°.

4,280 mg Subst. gaben 9,020 mg CO_2 und 1,390 mg H_2O
$C_{15}H_{10}O_6N_2$ Ber. C 57,31 H 3,21%
Gef. „ 57,48 „ 3,63%

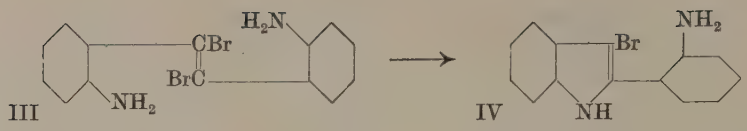
Umlagerung o-aminierter Tolane bzw. Stilbene in Derivate des Indols bzw. Indolins.

Vor längerer Zeit beobachtete *P. Ruggli*[1]), dass o,o'-Diamino-tolan (I) beim Kochen mit alkoholischer Pikrinsäurelösung unter einmaligem Ringschluss in 2-(o-Aminophenyl)-indol (II) umgelagert wird.



Noch leichter liess sich das Brom-Additionsprodukt des Diamino-tolans, d. h. das μ-Dibrom-o,o'-diamino-stilben (III) durch kurzes Kochen mit alkoholischer Pikrinsäure in 2-(o-Aminophenyl)-3-brom-indol (IV) überführen.

[1]) B. **50**, 883, 884, 890 (1917).



Obwohl im letzteren Falle, nach dem Endprodukt zu urteilen, scheinbar keine Umlagerung, sondern eine Bromwasserstoffabspaltung vorliegt, betrachten wir den Vorgang doch als eine primäre Umlagerung, d. h. eine Anlagerung einer Aminogruppe an die durch negative Substitution zur Addition von Aminen besonders befähigte ungesättigte Mittelgruppe, worauf sich nachträglich aus dem Dibrom-indolin-derivat Bromwasserstoff abspaltet. Wir schliessen dies aus der Tatsache, dass eine direkte Abspaltung von Halogenwasserstoff z. B. beim o-Amino-chlor-styrol nach der bekannten *Lipp*'schen Indolsynthese[1]) ziemlich scharfe Mittel, nämlich Erhitzen mit Natriumalkoholat auf 160—170° erfordert.

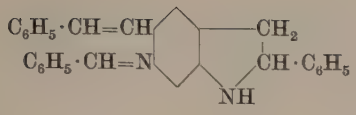
Es war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit, zu untersuchen, wie weit sich die Verwendung unseres milden Ringschlussmittels für weitere Synthesen in der Indolreihe verwerten lässt. Wir arbeiteten hauptsächlich mit dem gelben 1,3-Di-styryl-4,6-diamino-benzol (V) vom Smp. 201°, welches sich durch Reduktion der entsprechenden Dinitroverbindung (aus Dinitro-m-xylol und Benzaldehyd) leicht in grösserer Menge erhalten lässt[2]). Dieses Diamin ist in alkoholischer Pikrinsäure leicht löslich; kocht man aber diese Lösung, so scheidet sich schon nach wenigen Minuten ein schwerlösliches Pikrat ab[3]), das nach seiner Zerlegung mit Alkali ein neues bräunlich gelbes Amin von etwas höherem Schmelzpunkt (210°) ergibt, welches sich als isomer mit der Ausgangsbase erweist. Unter Anlagerung einer Aminogruppe an die o-ständige Styrylgruppe hat sich ein Indolinring gebildet; das Umlagerungsprodukt ist also als 2-Phenyl-5-styryl-6-amino-indolin (VI) zu formulieren.

Während das Ausgangsmaterial (V) in Anbetracht seiner zwei primären Aminogruppen mit Benzaldehyd eine Dibenzal-verbindung gibt, erhält man aus dem neuen Isomeren (VI) mit Benzaldehyd (oder Chlor-benzaldehyd) nur eine Mono-benzalverbindung (VII); es ist also nur noch eine primäre Aminogruppe vorhanden.

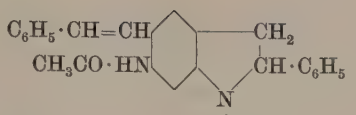
[1]) B. **17**, 1067 (1884).

[2]) *P. Ruggli, A. Zimmermann* und *W. Heitz*, Helv. **16**, 459 (1933); vgl. auch *W. Borsche*, A. **386**, 361 (1911).

[3]) Die ersten Versuche wurden mit Dr. *A. Zimmermann* ausgeführt, der auch einige Derivate darstellte.

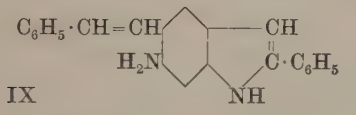


VII

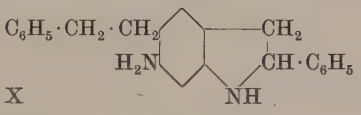


VIII

Das neue Indolinderivat (VI) wurde durch eine Reihe von Derivaten näher gekennzeichnet; aus allen kann es wieder regeneriert werden, ein Zeichen, dass keine tiefere Veränderung mehr eingetreten ist. Dargestellt wurden: Pikrat, Oxalat, drei verschiedenfarbige Chlorhydrate, die einheitlich aussehen, von denen aber nur eines eine stöchiometrische Zusammensetzung (als Mono-chlorhydrat) zeigte, ein Di-toluolsulfo-derivat und ein Diacetyl-derivat (VIII). Letzteres gibt mit alkoholisch-wässriger Salzsäure merkwürdigerweise wieder ein Mono-chlorhydrat, das mit Ammoniak oder Silberacetat wieder das Diacetyl-derivat zurückgibt. Seine weiteren Reaktionen sind in der Dissertation *O. Schmid*, Basel 1935, beschrieben.



IX



X

Die Bildung des 2-Phenyl-5-styryl-6-amino-indolins (VI) ergibt ein Viertel der theoretisch möglichen Menge an völlig reinem Präparat; daneben entstehen Harze, die vielleicht auf Oxydation der Diamine durch die Pikrinsäure zurückzuführen sind. Es musste daher neben der Indolin-formel (Dihydro-indol-formel VI) auch die um zwei Wasserstoffatome ärmere Formel eines echten, d. h. nicht hydrierten Indols (IX) in Betracht gezogen werden, zumal die Wasserstoffwerte bei dieser Substanz und einigen ihrer Derivate etwas niedrig ausfielen.

Zunächst wurde versucht, von diesem primär-sekundären Diamin Mono-acylderivate darzustellen, um die übrigbleibende freie Amino- oder Iminogruppe für sich zu charakterisieren. Zahlreiche Versuche zur Einführung einer Acylgruppe auf direktem Wege oder durch Teilverseifung der Diacyl-verbindung ergaben aber nur Totalreaktionen mit halber Ausbeute. Die Benzal-verbindung (VII) gab infolge leichter Abspaltung von Benzaldehyd ebenfalls nur Diacyl-derivate. Mit salpetriger Säure ergab das freie Indolin (VI) auch bei vorsichtiger Einwirkung (Nitrit in gekühltem wasserhaltigem Eisessig) einen bräunlich orangen Körper, dessen Zusammensetzung auf die Formel $C_{22}H_{17}O_3N_3$, also auf tiefergehende Veränderung hinweist.

Gegen eine echte, d. h. nicht hydrierte Indolform (IX) spricht die im Vergleich zur Ausgangsbase (V) deutlich stärkere Basizität; das Indolin-derivat löst sich z. B. spielend in kaltem Eisessig und

ist nur durch viel Wasser, leichter natürlich durch Ammoniak daraus fällbar, bildet also offenbar ein Acetat. (Das Benzal-derivat VII bildet mit Eisessig sogar eine krystallisierte Substanz.) Es gibt keine Fichtenspan-Reaktion und zeigt nicht die für echte Indolderivate mit freier β-Stellung charakteristische Kondensation mit Amylnitrit und Natriumäthylat.

Bei der Hydrierung mit Palladiumkatalysator[1]) nimmt die Substanz zwei Wasserstoffatome an der Styryl-gruppe auf[2]). Das entstehende grünstichig hellgelbe 2-Phenyl-5-phenäthyl-6-amino-indolin (X) wurde gleichfalls durch ein Benzal-derivat charakterisiert. Die genannte Hydrierung kann allerdings nicht gegen die echte Indol-formel ausgewertet werden, da die Styryl-gruppe in beiden Formeln (VI und IX) vorkommt und Indole auf diesem Wege nicht zu Indolinen hydriert werden. Wenigstens konnten wir gewöhnliches 2-Phenyl-indol mit Palladium und Wasserstoff nicht zu 2-Phenyl-indolin reduzieren[3]).

Als beweisend für die Indolinstruktur betrachten wir aber die Di-acetylierung und die Äthylierung. Versuche mit 2-Phenyl-indol haben uns zunächst überzeugt, dass dieses auch bei vielstündigem Kochen mit Essigsäure-anhydrid unverändert[4]) bleibt, ebenso bei einstündigem Kochen mit Äthyljodid. 2-Phenyl-indolin hingegen wird durch Essigsäure-anhydrid momentan acetyliert; mit Äthyljodid geht es in wenigen Minuten in ein quartäres Jodid über.

Die oben beschriebene Bildung eines Di-acetylderivates beweist also schon die Mitwirkung des Indolin-Stickstoffs; das Indol (IX) könnte nur ein Mono-acetylderivat geben.

Die Äthylierung wurde zwecks Ausschaltung der primären Aminogruppe mit dem Benzal-derivat (VII) durchgeführt und gab nach kurzem Kochen das gut krystallisierte quartäre Jodid, d. h. das Jodäthylat des 1-Äthyl-2-phenyl-5-styryl-6-benzalamino-indolins (Formel XI). Durch Abspaltung der Benzalgruppe mit Salzsäure wurde daraus weiter das Jodäthylat des 1-Äthyl-2-phenyl-5-styryl-6-amino-indolins (XII) dargestellt.

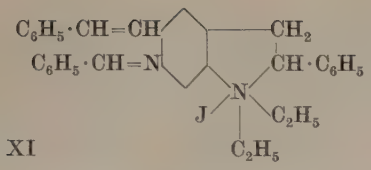
---

[1]) Dargestellt nach *R. Willstätter* und *Waldschmidt-Leitz*, B. **54**, 123 (1921).

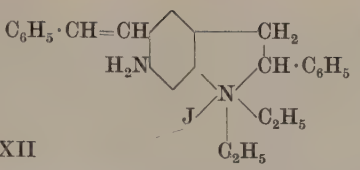
[2]) Ähnliche Hydrierungen von Styrylgruppen sind von *W. Borsche* ausgeführt worden; vgl. A. **386**, 364 (1911).

[3]) Es ist allerdings möglich, dass die Aktivität solcher Katalysatoren von kleinen Zufälligkeiten bei der Darstellung abhängt; zur Vorsicht haben wir daher ein bestimmtes Palladiumpräparat in zwei Hälften geteilt und für die vergleichenden Versuche verwendet.

[4]) Die Bildung des einfachen N-Acetyl-indols erfordert Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid im Rohr auf 180—200° und gibt daneben β-Acetyl- und Di-acetyl-indol; N-Benzoyl-indol ist aus Indol-natrium dargestellt worden. N-Alkyl-indole sind aus Indol-Kalium oder nach der *Fischer*'schen Indolsynthese aus Alkyl-phenylhydrazonen erhalten worden. Vgl. hierzu auch *O. Schmitz-Dumont* und Mitarbeiter, J. pr. [2] **139**, 167 (1934); B. **68**, 240 (1935).

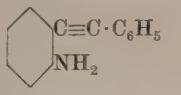


XI

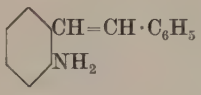


XII

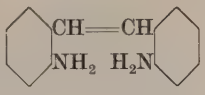
Nach Aufklärung der Konstitutionsfrage blieb noch die Aufgabe, einige weitere Benzolderivate, welche Aminogruppen in o-Stellung zu einer ungesättigten Seitenkette tragen, auf die Möglichkeit zur Umlagerung durch Pikrinsäure zu prüfen. An den unten formulierten Aminen (XIII bis XXIII) wurden einige kleinere Beobachtungen gemacht, die im experimentellen Teil wiedergegeben sind; eine Umlagerung konnte (mit einer Ausnahme) nicht erzielt werden. Die meisten Pikrate waren gegen Kochen in Alkohol, teilweise sogar gegen kurzes Erhitzen in Nitrobenzol auf 140° stabil. o-Amino-tolan (XIII) und die beiden Triamine XXII und XXIII verharzten; bei letzteren beiden wäre sonst ein Erfolg zu erwarten gewesen, weil sie sich von Di-styryl-diamino-benzol (V) nur durch das Plus von einer Aminogruppe unterscheiden. Das negative Verhalten des Amins XXI, das sich von der genannten Base durch das Plus einer Nitrogruppe unterscheidet, zeigt, dass diese bereits die Reaktion verhindert.



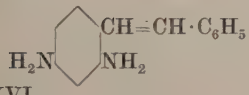
XIII



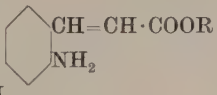
XIV



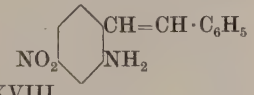
XV (trans und cis)



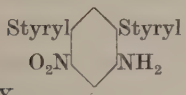
XVI



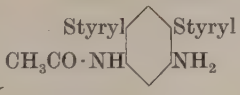
XVII



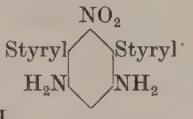
XVIII



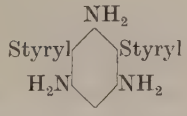
XIX



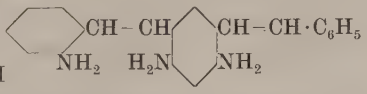
XX



XXI



XXII



XXIII

Eine tiefergehende Umwandlung erfolgte nur noch mit 2,4-Diamino-stilben (XVI). Diese Substanz gibt in Alkohol zunächst ein gewöhnliches gelboranges Mono-pikrat (Zersp. 134°), beim Kochen mit überschüssiger Pikrinsäure ein rotes Di-pikrat (Zersp. 160°). Beide lassen sich ineinander überführen und werden durch Alkali unter Rückbildung von unverändertem Diamino-stilben zer-

legt, leiten sich also von der Ausgangsbase ab. Erhitzt man aber das Diamin mit Pikrinsäure in Nitrobenzol kurz auf 140°, so erhält man unter teilweiser Harzbildung ein neues gelbes Pikrat von höherem Zersetzungspunkt (250°). Da die Reaktionstemperatur über dem Zersetzungspunkt des Mono-pikrats und nahe an dem des Di-pikrats liegt, war eine einheitliche Umlagerung kaum zu erwarten.

Die Zerlegung durch Alkali zeigte auch, dass mehrere Körper entstanden sind. Ein kleiner Teil der Base war durch Einwirkung von Alkali leicht zu gewinnen und erwies sich auffallenderweise als 2-Phenyl-5-styryl-6-amino-indolin (VI); Ausbeute etwa 10% des angewandten Diamino-stilbens. Seine Bildung ist nicht zu erklären. Die Hauptmenge des Pikrats war schwer zerlegbar und gab ein Amingemisch, aus dem sich durch mühsame Fraktionierung eine einheitliche Base $C_{15}H_{12}N_2$ rein isolieren liess, die ein Indolin-derivat zu sein scheint (Mono-benzalverbindung, Diacetyl-derivat).

Experimenteller Teil[1]).

o-Amino-tolan (XIII). 2 g o-Nitro-tolan[2]) wurden mit Stannochlorid in Eisessig-Chlorwasserstoff (5% Überschuss) bei 40° reduziert und dann die ganze Masse unter Eiskühlung mit 200 cm³ konz. Natronlauge übersättigt. Durch Ausäthern, Trocknen und Abdestillieren wurden 1,2 g Krystalle isoliert; aus Alkohol gelbliche Prismen vom Smp. 89°.

$C_{14}H_{11}N$	Ber. C 87,00	H 5,74	N 7,26%
	Gef. „ 86,63	„ 6,36	„ 7,53%

Das in alkoholischer Lösung dargestellte Pikrat schmolz bei 85—90° und zersetzte sich bei 95° unter Gasentwicklung. Beim längeren Kochen mit Alkohol verharzte es. Das Pikrat des o-Amino-stilbens (Smp. 154—156°) war gegen längeres Kochen beständig.

o-Amino-zimtsäure-äthylester (XVII). Die Reduktion des o-Nitro-zimtsäure-esters wurde nach *Friedländer* und *Weinberg*[3]), jedoch unter Verwendung einer fertigen Lösung von Stannochlorid in Eisessig-Chlorwasserstoff ausgeführt. Das Pikrat hat den Zersp. 145°. Ein Versuch, die Darstellung mit Wasserstoff und Nickelkatalysator durchzuführen, ergab in quantitativer Ausbeute Dihydrocarbostyril; in diesem Falle wird also auch die Kohlenstoffdoppelbindung angegriffen und unter Ringschluss Alkohol abgespalten.

1,3-Di-styryl-4-nitro-6-amino-benzol (XIX). Einige Verbesserungen an der früher beschriebenen Darstellung[4]) sind in der Dissertation *O. Schmid* beschrieben. Schmelzpunkt des Pikrats 133°.

1,3-Di-styryl-4-acetamino-6-amino-benzol (XX). Die Darstellung wurde auf zwei Wegen durchgeführt. Die Reduktion des 1,3-Di-styryl-4-acetamino-6-nitro-benzols[4]) mit Zinkstaub in war-

[1]) Zahlreiche Einzelangaben sowie einige weitere Reaktionen und Analysen sind aus der Diss. *Otto Schmid* (Basel 1935) zu ersehen.

[2]) *P. Pfeiffer*, A. **411**, 102, 104 (1916).

[3]) B. **15**, 1422 (1882).

[4]) *P. Ruggli, A. Zimmermann* und *W. Heitz*, Helv. **16**, 458, 459 (1933).

mer 80-proz. Essigsäure ist in der Dissertation beschrieben. Zweckmässiger ist die Darstellung aus dem leicht zugänglichen 1,3-Di-styryl-4,6-diamino-benzol[1]) durch Mono-acetylierung in Pyridin. 10 g dieses Diamins werden in 30 cm³ Pyridin gelöst und die gelbe, stark fluorescierende Lösung unter Eiskühlung und starkem Rühren innert 10 Minuten tropfenweise mit der für eine Aminogruppe berechneten Menge Essigsäure-anhydrid (3,04 cm³) versetzt. Bei weiterem einstündigem Rühren krystallisieren gelbliche verfilzte Nädelchen, die abgesaugt, mit Alkohol angerieben und mehrfach mit Wasser gewaschen werden. Nach Trocknen auf dem Wasserbad beträgt die Ausbeute 6,6 g. Durch Umkrystallisieren aus 50 cm³ Anisol erhält man 5,7 g rein gelbe verfilzte Nädelchen des 1,3-Di-styryl-4-acetamino-6-amino-benzols vom konstanten Smp. 218°.

4,470 mg Subst. gaben 13,300 mg CO_2 und 2,590 mg H_2O
4,600 mg Subst. gaben 0,3313 cm³ N_2 (19°, 710 mm)
5,050 mg Subst. gaben 0,3656 cm³ N_2 (19°, 710 mm)
$C_{24}H_{22}ON_2$ Ber. C 81,31 H 6,26 N 7,91%
Gef. „ 81,15 „ 6,48 „ 7,87; 7,91%

Aus der Pyridin-Mutterlauge lassen sich mit Wasser 4,7 g eines orange gefärbten Produktes ausfällen, das durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol und Pyridin in seine drei Bestandteile zerlegt wird. Man erhält weitere 1,5 g Monoacetyl-diamin, 3,8 g freies Diamin (Ausgangsmaterial) und 0,2 g weisse Nädelchen des Diacetyl-diamins vom Smp. 284°.

Das Pikrat des Mono-acetylderivates zeigt den Smp. 225° (Zersetzung).

2-Amino-4-nitro-stilben (XVIII) wurde nach *Thiele* und *Escales*[2]) dargestellt. Das in gelben Nadeln krystallisierende Pikrat zeigt den Smp. 118° und neigt zur Dissoziation, wie die Rotfärbung beim Übergiessen mit Wasser oder Alkohol zeigt.

1,3-Di-styryl-4,6-diamino-benzol (V). Die Darstellung erfolgt nach Helv. **16**, 459 (1933). Zur Acetylierung ist noch zu bemerken, dass ausser dem oben erwähnten Mono-acetylderivat und dem früher[3]) beschriebenen Diacetyl-derivat noch ein leichter lösliches höheres Acetylderivat (wahrscheinlich Tetraacetyl-derivat) erhältlich ist, das aus dem Diacetyl-derivat durch 15-stündiges Kochen mit Essigsäure-anhydrid und etwas Natriumacetat entsteht. Farblose Nädelchen aus Alkohol, Essigester oder Eisessig; Smp. 198,5 bis 199°. Durch kurzes Erwärmen mit etwas Natronlauge enthaltendem Alkohol geht es wieder in das schwerlösliche Diacetyl-derivat vom Smp. 286° über.

Das Diacetyl-derivat bildet mit Pikrinsäure in heissem Eisessig ein stabiles, umkrystallisierbares Mono-pikrat; braunrote Nädelchen vom Smp. 232° (Zersetzung).

[1]) *P. Ruggli, A. Zimmermann* und *W. Heitz*, Helv. **16**, 459, 460 (1933). Eine Monoacetylierung mit Eisessig war nicht möglich; die gelbe Lösung wird beim Erhitzen rot und scheidet beim Verdunsten nur ein rotbraunes Harz ab.

[2]) B. **34**, 2845 (1901). [3]) Helv. **16**, 461 (1933).

2-Phenyl-5-styryl-6-amino-indolin (Formel VI) *durch Umlagerung von 1,3-Di-styryl-4,6-diamino-benzol mit Pikrinsäure.*

4 g 1,3-Di-styryl-4,6-diamino-benzol werden im Kolben mit 100 cm³ Alkohol auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt; dabei tritt nur teilweise Lösung ein. Versetzt man darauf mit 4 g fester Pikrinsäure, so löst sich alles mit braunroter Farbe vorübergehend auf[1]). Schon nach wenigen Minuten Kochen am Rückflusskühler beginnt die Ausscheidung eines braungelben Niederschlags, der sich beim weiteren Kochen noch vermehrt. 17 Minuten nach Zusatz der Pikrinsäure wird die Suspension ausgegossen und nach zweistündigem Stehen das neue Pikrat abgesaugt; Ausbeute 3 g.

Zur Reinigung werden 30 g Rohpikrat mit 80 cm³ Nitrobenzol von 160° übergossen und durch nochmaliges kurzes Erhitzen auf 160° gelöst. Aus der dunkelbraunen Lösung krystallisiert das Pikrat beim Erkalten in gelben verfilzten Nädelchen, die nach zweistündigem Stehen abgesaugt werden. Man wäscht sie mit 20 cm³ kaltem Nitrobenzol, dann zweimal mit je 25 cm³ Alkohol gut aus, saugt ab und trocknet auf dem Wasserbad; die Ausbeute beträgt 18 g. Es liegt ein gelbes Mono-pikrat der neuen Base vor.

4,475 mg Subst. gaben 0,5253 cm³ N_2 (20°, 703 mm)

$C_{28}H_{23}O_7N_5$ Ber. N 12,94 Gef. N 12,65%

Für die Zerlegung des Pikrates hat sich nach vielen Versuchen folgende Methode bewährt. 15 g umkrystallisiertes Pikrat werden in einer Literflasche in 80 cm³ Alkohol suspendiert und unter gutem Schütteln mit 30 cm³ 10-proz. Natronlauge versetzt, worauf nach einer zunächst weitgehenden Auflösung unter Orangefärbung ein gelber Krystallbrei von Amin und Natriumpikrat ausfällt. Nach Zusatz von 600 cm³ Äther schüttelt man eine Stunde auf der Maschine, filtriert vom Ungelösten und trocknet durch erneutes halbstündiges Schütteln mit 50 g geschmolzenem, fein gepulvertem Kaliumcarbonat. Nur durch dieses Mittel erhält man Pikrinsäure-freie Produkte; andernfalls ist auch im alkalisch ausgeätherten und umkrystallisierten Amin mittels der Kaliumcyanid-Reaktion Pikrinsäure nachweisbar. Diese kann das Produkt sogar bis in die Acetylverbindungen begleiten, da z. B. das Diacetyl-derivat ein gut krystallisiertes braunes Pikrat bildet[2]).

Man filtriert vom Kaliumcarbonat ab, befreit dieses durch nochmaliges Schütteln mit 200 cm³ Äther von anhaftendem Amin und destilliert die vereinigten Äther-Filtrate so weit wie möglich ab. Dabei krystallisiert das 2-Phenyl-5-styryl-6-amino-indolin in bräunlich gelben Nädelchen in einer Ausbeute von 7,5—7,9 g aus. Smp.

[1]) Das normale Pikrat ist offenbar leicht löslich.

[2]) Das Pikrat des Phenyl-styryl-amino-indolins ist aber als solches nicht direkt acetylierbar.

210—211°. Insgesamt erhält man aus 100 g Di-styryl-diamino-benzol 23 g reines Phenyl-styryl-amino-indolin, was hauptsächlich auf die Harzbildung bei der Pikrat-Reaktion und die Verluste bei der Reinigung des Pikrates zurückzuführen ist.

Das 2-Phenyl-5-styryl-6-amino-indolin ist in heissem Alkohol (1 g : 60 cm³) löslich und wird zweckmässig durch Ausspritzen mit heissem Wasser wieder zur Krystallisation gebracht. Besser löslich ist es in heissem Xylol oder in der 6- bis 8-fachen Menge Anisol, aus dem es am besten krystallisiert. Auch in heissem Amylalkohol, Diamyläther, Aceton, Äther und Chloroform ist es gut löslich.

4,100 mg Subst. gaben 12,760 mg CO_2 und 2,110 mg H_2O
4,690 mg Subst. gaben 0,3803 cm³ N_2 (17°, 697 mm)

$C_{22}H_{20}N_2$ Ber. C 84,58 H 6,45 N 8,98%
Gef. „ 84,90 „ 5,76 „ 8,75%

Der niedere H-Wert stellte eine Formel mit H_{18} zur Diskussion, die aber mit Rücksicht auf die im theoretischen Teil diskutierten weiteren Eigenschaften auszuschliessen ist.

Salze des 2-Phenyl-5-styryl-6-amino-indolins.

In Eisessig löst sich das Indolin schon in der Kälte spielend mit rotbrauner Farbe, anscheinend unter Salzbildung, da es nur mit viel Wasser ausfällbar ist; durch Ammoniak wird es sofort in gelben Flocken gefällt.

Oxalat. Aus 1 g Base in 60 cm³ heissem Alkohol fällt es auf Zusatz von 1 g alkoholischer Oxalsäure aus. Orange Krystalle vom Smp. 272°. In Alkohol schwerlöslich, aus wässrigem Pyridin umkrystallisierbar.

Chlorhydrate. Ein rotoranges Chlorhydrat wurde erhalten, wenn 1 g Indolin-derivat in 20 cm³ heissem Alkohol tropfenweise mit 2 cm³ 10-proz. Salzsäure bis zur Lösung versetzt wurde. Nach dreistündigem Stehen krystallisierte 1 g lange rotorange Nadeln von einheitlichem Aussehen, die nach Trocknen über Natronkalk 12,15% Chlor, entsprechend 1,24 Mol HCl enthielten. Versucht man sie aus heissem Alkohol umzukrystallisieren, so entstehen gelborange Blättchen eines einheitlichen Mono-chlorhydrats.

$C_{22}H_{20}N_2$, HCl Ber. Cl 10,17 Gef. Cl 10,09%

Ein gelbes höheres Chlorhydrat entsteht, wenn in die Suspension von 3 g Base in 30 cm³ absolutem Alkohol trockener Chlorwasserstoff eingeleitet wird. Zuerst erfolgt orange Lösung (orangerotes Chlorhydrat), dann Ausscheidung der gelben Nädelchen. Nach Trocknen im Vakuum wies der Stickstoffgehalt (7,2%) auf ein Di-chlorhydrat, der Chlorgehalt (15,0%) auf 1,6 Mol HCl hin. Dieselben Eigenschaften und Analysenwerte zeigte ein Präparat, das durch Eingiessen einer alkoholischen Lösung der Base in wässrige konz. Salzsäure erhalten war. — Alle Chlorhydrate geben mit ammoniakhaltigem Alkohol leicht die ursprüngliche Base zurück.

Acyl-derivate des 2-Phenyl-5-styryl-6-amino-indolins.

Diacetyl-derivat (Formel VIII). 1 g Base wird in 4 cm³ Essigsäure-anhydrid vorsichtig angewärmt und dann 2 Minuten lang gekocht, worauf sich das schwerlösliche weisse Diacetyl-derivat abscheidet, das nach Erkalten mit Alkohol gewaschen wird. Schwerlöslich in Alkohol und Essigester, gut löslich in heissem Eisessig; das Umkrystallisieren erfolgt am besten aus 50-proz. Essigsäure. Farblose Nadeln vom Smp. 242°.

4,300 mg Subst. gaben 12,410 mg CO_2 und 2,185 mg H_2O
4,170 mg Subst. gaben 0,2725 cm³ N_2 (14°, 709 mm)
$C_{26}H_{24}O_2N_2$ Ber. C 78,75 H 6,10 N 7,07%
Gef. „ 78,73 „ 5,49 „ 7,25%

Die Abspaltung der Acetylgruppen erfolgt durch fünfstündiges Kochen mit dem Doppelten der berechneten Menge Kaliumhydroxyd in Alkohol oder besser durch 75 Minuten langes Kochen mit 10 Teilen Alkohol und 3 Teilen konz. Salzsäure.

Ein Pikrat der Diacetyl-verbindung fällt aus der heissen Eisessiglösung mit Pikrinsäure aus; Zersp. 272°.

Ein Mono-chlorhydrat der Diacetyl-verbindung entsteht aus 1 g in 140 cm³ kochendem Alkohol auf Zusatz von 30 cm³ 10-proz. Salzsäure beim sofortigen Erkalten. Hellgelbe einheitliche Nädelchen vom Smp. 232—242°, aus Alkohol unzersetzt umkrystallisierbar.

$C_{26}H_{24}O_2N_2$, HCl Ber. Cl 8,20 Gef. Cl 8,82%

Versuche zur Ortsbestimmung der Chlorwasserstoff-Anlagerung (Abspaltung der Salzsäure, Ersatz von Chlor durch Jod, Reduktion) sind in der Diss. beschrieben.

Ein höher acetyliertes Derivat (wahrscheinlich Triacetyl-derivat) entsteht aus dem Diacetyl-derivat durch sechsstündiges Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat. Das überzählige Acetyl ist sehr leicht abspaltbar.

Di-toluolsulfo-derivat des Phenyl-styryl-amino-indolins. 1 g Base wird mit einer auf —10° gekühlten Lösung von 2 g p-Toluol-sulfochlorid in 6 cm³ Pyridin übergossen, wobei trotz der Kältemischung die Temperatur auf 22° steigt. Nach einstündigem Stehen in der Kälte wurde die Mischung noch eine halbe Stunde in ein Bad von 40° gestellt und nach Erkalten in 40 cm³ 10-proz. Salzsäure eingetropft. Die abgesaugte hellgelbe Substanz wurde mit Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Grauweisses Pulver, das nach Ausspritzen aus heissem Eisessig mit Wasser den konstanten Smp. 250—251° zeigte.

4,065 mg Subst. gaben 10,455 mg CO_2 und 1,785 mg H_2O
4,390 mg Subst. gaben 0,1886 cm³ N_2 (16°, 709 mm)
20,100 mg Subst. gaben 14,795 mg $BaSO_4$
$C_{36}H_{32}O_4N_2S_2$ Ber. C 69,64 H 5,20 N 4,51 S 10,33%
Gef. „ 70,16 „ 4,91 „ 4,73 „ 10,11%

Ein Mono-toluolsulfo-derivat war auf analogem Wege nicht erhältlich.

Benzal-derivat des 2-Phenyl-5-styryl-6-amino-indolins (Formel VII).

Darstellung. 5 g Phenyl-styryl-amino-indolin werden in 12 cm³ Benzaldehyd (grosser Überschuss) unter Erwärmen gelöst und zwei

Stunden im Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten und Reiben krystallisieren farblose verfilzte Nädelchen, die nach vierstündigem Stehen abgesaugt und dreimal mit kaltem Alkohol verrieben werden. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbad erhält man 5,75 g vom Smp. 143°.

5,000 mg Subst. gaben 0,3263 cm³ N_2 (23°, 709 mm)
$C_{29}H_{24}N_2$ Ber. N 7,00 Gef. N 7,02%

Das analoge o-Chlorbenzal-derivat schmilzt bei 173°.

In kaltem Eisessig ist das Benzal-derivat zunächst rotbraun löslich; dann krystallisiert eine gelbe Verbindung, die nach Trocknen bei Zimmertemperatur etwa 2 Mol Essigsäure festhält, ohne ganz konstant zu werden. Lässt man die Substanz in Eisessig stehen, so tritt wieder Lösung ein; beim Erwärmen Geruch nach Benzaldehyd. Mit Wasser wird dann das freie Amin gefällt.

Äthylierung zum Jodäthylat des 1-Äthyl-2-phenyl-5-styryl-6-benzalamino-indolins (Formel XI).

4 g Benzalverbindung des Phenyl-styryl-amino-indolins werden im Kölbchen am Rückflusskühler mit 16 cm³ Äthyljodid erwärmt, wobei alles mit gelber Farbe in Lösung geht. Nach vier Minuten tritt eine Trübung ein, worauf die Krystallisation gelber verfilzter Nädelchen beginnt. Nach einstündigem Kochen wird heiss abgesaugt, mit Äthyljodid (bestes Lösungsmittel für unverändertes Ausgangsmaterial) und Essigester ausgekocht, abgesaugt und auf dem Wasserbad getrocknet. Man erhält 4,8 g quartäres Jodid vom Smp. 250° unter Zersetzung. Die Substanz ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich, ausser in Eisessig, der sie verändert. Zur Analyse wurden 0,1 g aus 100 cm³ Chloroform umkrystallisiert; gelbe Nädelchen vom Zersp. 251°.

4,440 mg Subst. gaben 11,075 mg CO_2 und 2,165 mg H_2O
4,650 mg Subst. gaben 0,1965 cm³ N_2 (15°, 714 mm)
8,730 mg Subst. gaben 3,545 ng AgJ
$C_{33}H_{33}N_2J$ Ber. C 67,78 H 5,69 N 4,80 J 21,72%
Gef. „ 68,03 „ 5,46 „ 4,71 „ 21,95%

Jodäthylat des 1-Äthyl-2-phenyl-5-styryl-6-amino-indolins (Formel XII).

Zur Abspaltung der Benzalgruppe wird 1 g Substanz mit 2 cm³ Alkohol angerieben und in 25 cm³ 10-proz. Salzsäure supendiert. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad färbt sich die Suspension orange und dann dunkelbraun, wobei starker Geruch nach Benzaldehyd auftritt. Nach einstündigem Erwärmen werden die dunkelbraunen Flocken abgesaugt, auf Ton getrocknet (0,8 g) und zur Befreiung von Salzsäure mit 1 cm³ Ammoniak verrieben. Das Produkt wird dann mit 30 cm³ absolutem Alkohol ausgekocht; aus

dem orangen, grün fluorescierenden Filtrat krystallisieren beim Stehen 0,4 g schöne rotorange Nädelchen, die nach weiterem zweimaligem Umlösen den konstanten Smp. 218° zeigen.

4,105 mg Subst. gaben 9,500 mg CO_2 und 2,050 mg H_2O
4,490 mg Subst. gaben 0,2308 cm³ N_2 (14°, 695 mm)
8,250 mg Subst. gaben 3,945 mg AgJ
$C_{26}H_{29}N_2J$ Ber. C 62,88 H 5,89 N 5,65 J 25,58%
Gef. „ 63,11 „ 5,59 „ 5,59 „ 25,85%

Vergleichende Versuche mit 2-Phenyl-indol und 2-Phenyl-indolin.

Der Einfluss der Hydrierung der Indol-Doppelbindung auf die Reaktionsfähigkeit gegenüber Äthyljodid oder Acetanhydrid wurde durch folgende Versuche bestätigt.

Äthylierung. Je 1 g 2-Phenol-indol bzw. 2-Phenyl-indolin wurden mit 4 cm³ Äthyljodid eine Stunde gekocht. Ersteres wurde unverändert zurückgewonnen (0,92 g). Bei letzterem begann schon nach 3 Minuten die Ausscheidung des farblosen quartären Jodids, von dem 0,6 g krystallisiert erhalten wurden; die Mutterlauge enthielt ein farbloses Öl, vermutlich 1-Äthyl-2-phenyl-indolin.

Acetylierung. 2-Phenyl-indol wurde auch nach vielstündigem Kochen mit Essigsäure-anhydrid unverändert zurückerhalten, 2-Phenyl-indolin ergab momentan und quantitativ das Acetylderivat vom Smp. 129°, das bisher noch nicht beschrieben ist.

2-Phenyl-5-phenäthyl-6-amino-indolin (Formel X).

Die katalytische Hydrierung der Styryl-doppelbindung im 2-Phenyl-5-styryl-6-amino-indolin (VI) gelingt in Gegenwart von Palladium. 1 g Palladiummohr wurde in 25 cm³ Eisessig mit Wasserstoff gesättigt, worauf man die Lösung von 5 g Substanz in 20 cm³ kaltem Eisessig zugab und dreimal mit je 10 cm³ kaltem Eisessig nachspülte. Die Hydrierung bei Zimmertemperatur erforderte 50 Minuten und ergab eine Aufnahme von 364 cm³ Wasserstoff (Ber. für 2 Atome 360 cm³). Nach Durchleiten von Kohlendioxyd wurde von Katalysator abgesaugt und die Eisessiglösung in 500 cm³ eisgekühltes 10-proz. Ammoniak eingerührt, worauf man die gelbweisse flockige Fällung nach Absaugen auf Ton trocknete. Die Substanz wurde in 150 cm³ siedendem Alkohol gelöst und nach Aussprizen mit Wasser bis zur bleibenden Trübung unter Reiben erkalten gelassen. Es krystallisierten 4,5 g Nädelchen, die nach nochmaligem Umlösen (reingelbe, grün fluorescierende Lösung) in schönen grünstichig hellgelben Nädelchen vom konstanten Smp. 163° krystallisierten.

4,695 mg Subst. gaben 14,525 mg CO_2 und 2,600 mg H_2O
3,905 mg Subst. gaben 0,3312 cm³ N_2 (23°, 716 mm)
$C_{22}H_{22}N_2$ Ber. C 84,03 H 7,06 N 8,92%
Gef. „ 84,37 „ 6,20 „ 9,21%

Benzalderivat. 1 g Substanz, 10 cm³ heisser Alkohol und 0,8 g Benzaldehyd, drei Stunden unter Rückfluss gekocht, gaben 1 g gelbe spiessförmige Nädelchen vom Smp. 118°, weitere 0,3 g aus der Mutterlauge. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol bleibt der Schmelzpunkt bei 118°. In kaltem Benzol sind sie sehr leicht löslich.

4,315 mg Subst. gaben 0,2724 cm³ N_2 (16°, 720 mm)
$C_{29}H_{26}N_2$ Ber. N 6,97 Gef. N 7,06%

Acetylderivat. Mit Essigsäure-anhydrid gab das Phenyl-phenäthyl-amino-indolin weisse federförmige Nädelchen vom konstanten Smp. 220° (aus Alkohol), deren Stickstoffgehalt auf ein Diacetyl-derivat stimmte, während der Kohlenstoffgehalt zwischen den Werten für Mono- und Diacetylderivat lag.

2,4-Diamino-stilben (Formel XVI).

Darstellung. Die Reduktion des 2,4-Dinitro-stilbens mit Stannochlorid in Eisessig-Chlorwasserstoff nach *J. Thiele* und *R. Escales*[1]) verbraucht bei grösseren Ansätzen unhandlich grosse Mengen an Reagentien, sodass die katalytische Reaktion zu bevorzugen ist.

100 g 2,4-Dinitro-stilben werden in 800 cm³ Essigester, 400 cm³ Alkohol und 120 cm³ Wasser suspendiert und mit 120 g Nickelkatalysator nach *H. Rupe* im Wasserstoffstrom geschüttelt. In 145 Minuten werden 49,0 Liter Wasserstoff aufgenommen; berechnet sind 49,5 Liter. Man saugt rasch vom Katalysator ab, kocht diesen zweimal mit je 100 cm³ Essigester aus und destilliert die Filtrate bis zur beginnenden Krystallisation ab. Man erhält beim Erkalten 73 g Diamin (94% der Theorie) vom Smp. 113°; der Schmelzpunkt steigt beim Umkrystallisieren aus Alkohol, worin das Diamin mit hellbrauner Farbe und violetter Fluorescenz löslich ist, auf 115°. Die hellen glänzenden Blättchen sind in trockenem Zustande an der Luft beliebig lange haltbar.

Verhalten gegen Pikrinsäure. Mono-pikrat. 1 g Diamino-stilben werden in 8 cm³ heissem Alkohol gelöst und nach Erkalten auf 50° auf einmal mit einer Lösung von 1,1 g Pikrinsäure in 4 cm³ warmem Alkohol versetzt, gut gemischt und erkalten lassen. Es krystallisieren gelborange Blättchen, die nach Absaugen, Waschen mit kaltem Alkohol und Trocknen auf dem Wasserbad 1,5 g wiegen und bei 134° unter Zersetzung und Schwarzfärbung schmelzen. Durch Umkrystallisieren aus 30 cm³ kochendem Alkohol erhält man gelborange Nadelbüschel des Monopikrates, Zersp. 134,5°.

$C_{20}H_{17}O_7N_5$ Ber. N 15,95 Gef. N 15,87%

Dipikrat. 2 g Diamino-stilben, in 30 cm³ heissem Alkohol mit 4 g Pikrinsäure einige Minuten gekocht, liefern aus der anfangs klaren rotbraunen Lösung rote Nädelchen vom Smp. 160° unter Zersetzung und Schwarzfärbung. Ausbeute 1,9 g. Da das Dipikrat beim Versuch des Umkrystallisierens je nach Lösungsmittel teilweise Zerlegung oder anderweitige Umwandlung erleidet, wurde es als Rohprodukt analysiert.

4,130 mg Subst. gaben 7,215 mg CO_2 und 1,110 mg H_2O

$C_{26}H_{20}O_{14}N_8$ (Dipikrat) Ber. C 46,69 H 3,01%
Gef. „ 47,65 „ 3,01%

(Das Mono-pikrat würde 54,6% C und 3,9% H erfordern.)

Natürlich kann das Dipikrat auch aus dem Mono-pikrat durch kurzes Kochen mit Alkohol und Pikrinsäure erhalten werden. Anderseits erfolgt partielle Hydrolyse des roten Dipikrats zu gelborangem Mono-pikrat durch Übergiessen mit heissem wässrigem Alkohol. Beim Stehen wandeln sich dann die roten Krystalle oberflächlich in orange um, die bei erneutem Aufkochen in Lösung gehen und nach Abfiltrieren von wenig ungelöstem Dipikrat zur Krystallisation gebracht werden.

---

[1]) B. **34**, 2843 (1901).

Die Versuche zur Umlagerung mit Pikrinsäure, welche genauer in der Dissertation beschrieben sind, verliefen so, dass man eine 140° warme Lösung von 2 g Diamino-stilben in 15 cm³ Nitrobenzol mit 3 g Pikrinsäure bis zu deren Lösung verrührte und erkalten liess. Aus 20 Versuchen wurden 30,5 g gereinigtes Pikrat erhalten; gelbe Nädelchen vom Zersp. 250°. Das Pikrat enthält einen leicht zerlegbaren Anteil, der mit Alkohol und wenig Natronlauge das 2-Phenyl-5-styryl-6-amino-indolin (VI) gibt. Die Hauptmenge Pikrat ist schwer zerlegbar und muss stundenlang mit Äther und Kaliumcarbonat gekocht werden. Das nunmehr pikrinsäure-freie Amingemisch gab bei umständlicher fraktionierter Krystallisation gelbe Prismen vom konstanten Smp. 152°.

$C_{15}H_{12}N_2$ Ber. C 81,81 H 5,46 N 12,73%
Gef. „ 82,17 „ 5,49 „ 12,71%

Zu Gunsten einer Indolinformel spricht die Bildung eines Mono-chlorbenzalderivates und einer Diacetylverbindung (Smp. 208°). Das aus 1 g 152°-Amin durch zweistündiges Erwärmen mit 0,25 cm³ o-Chlor-benzaldehyd im Wasserbad erhaltene Mono-o-chlorbenzal-derivat bildet hellgelbe Nadeln aus Alkohol; Smp. 139°.

$C_{22}H_{15}N_2Cl$ Ber. Cl 10,30 Gef. Cl 10,34%

1,3-Di-styryl-2-nitro-4,6-diamino-benzol[1]) (XXI). Das in heissem Alkohol dargestellte Pikrat bildet gelbe verfilzte Nädelchen vom Smp. 101°.

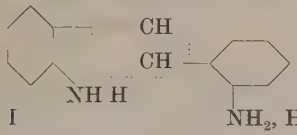
o,o'-Diamino-stilben (XV). Die bekannte trans-Form gibt das früher[2]) erwähnte schwerlösliche Di-pikrat, das auch durch kurzes Erhitzen in Nitrobenzol nicht umgelagert wird. Das Pikrat der cis-Form[3]) ist leicht löslich und gab bei neunstündigem Kochen in Alkohol kein Indolin, sondern höchstens eine geringe Steigerung des Schmelzpunktes durch Bildung von etwas trans-Form.

1,3-Di-styryl-2,4,6-triamino-benzol[4]) (XXII) und 1-(o-Amino-styryl)-3-styryl-4,6-diamino-benzol[5]) (XXIII) verharzten beim längeren Erhitzen mit Pikrinsäure in Alkohol.

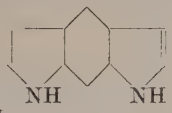
[1]) Helv. **16**, 464 (1933).
[2]) B. **50**, 885, 893 (1917).
[3]) *P. Ruggli* und *H. Zaeslin*, Helv. **18**, 853, 854, 856 (1933).
[4]) Darstellung nach Helv. **16**, 466 (1933).
[5]) Darstellung siehe folgende Abhandlung.

Über aminierte Doppel-stilbene.

Die Indolsynthese von *J. Thiele* und *O. Dimroth*[1]) beruht bekanntlich darauf, dass trockenes o,o′-Diamino-stilben gemischt mit der äquivalenten Menge seines trockenen Di-chlorhydrates (also auf das Ganze berechnet als Mono-chlorhydrat verwendet) bei Erhitzen auf 180° entsprechend der Formel I in Anilin-chlorhydrat und eine Molekel Indol zerfällt. Um das Indol möglichst rasch der Säurewirkung zu entziehen, ist Arbeiten im Vakuum zweckmässig.

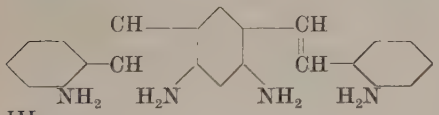


I

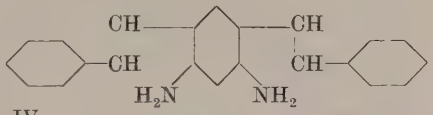


II

Wir versuchten nun, ob sich durch Anwendung o-aminierter Doppel-stilbene vielleicht das Benzo-dipyrrol II darstellen liesse, über dessen Derivate wir in früheren Arbeiten berichtet haben. In diesem Sinne wäre ein genau entsprechendes Ausgangsmaterial im Tetramin III zu suchen, dessen Synthese uns aber noch nicht gelungen ist, weil sich das 4,6-Dinitro-1,3-xylol nicht mit o-Nitrobenzaldehyd kondensieren lässt.



III



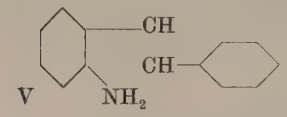
IV

Mit einfacher gebauten Verbindungen trat die gewünschte Reaktion nicht ein, so dass wir uns auf eine kurze Beschreibung der Zwischenprodukte beschränken. Da wir grössere Mengen 1,3-Distyryl-4,6-diamino-benzol (IV) in Händen hatten, versuchten wir zunächst mit diesem die genannte Reaktion, wobei sich allerdings an Stelle von Anilin Benzol abspalten müsste. Beim Erhitzen der Base mit ihrem Chlorhydrat auf 160—180° mit oder ohne Vakuum konnte jedoch kein Benzol nachgewiesen werden; die Masse verharzte, ohne dass neue Amine nachweisbar waren. Eine Milderung der Säurewirkung durch Verwendung von Anilin-chlorhydrat als einzigem Säureträger gab ein gleiches negatives Resultat.

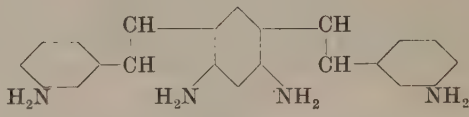
[1]) B. **28**, 1411 (1895).

Darauf wurde das Chlorhydrat des Diamins IV mit trockener Soda gemischt erhitzt, um die Säure im Augenblick der Reaktion abzufangen. Dieser Versuch ergab mit 9% Ausbeute eine schön krystallisierte Substanz vom Smp. 218°. Ihre Analyse stimmt auf die Formel $C_{32}H_{26}N_2$, für welche aber eine brauchbare Struktur noch nicht aufzustellen ist. Die halbe Formel $C_{16}H_{13}N$ würde auf ein Styryl-indol passen, doch steht das Verhalten damit nicht im Einklang, da die Substanz ein Acetyl-derivat und eine Benzalverbindung gibt, also ein primäres Amin zu sein scheint.

Um an einem einfacheren Beispiel zu prüfen, ob die Reaktion von *Thiele* und *Dimroth* unter Abspaltung von Benzol statt Anilin überhaupt möglich ist, wurde 2-Amino-stilben (V) gemeinsam mit seinem Chlorhydrat erhitzt. Es verharzte dabei; Benzol oder Indol war nicht nachweisbar.



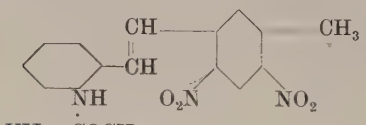
V



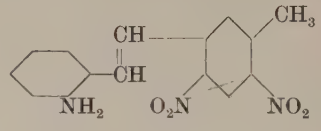
VI

Da die seitlichen Benzolkerne offenbar aminiert sein müssen, haben wir darauf das Kondensationsprodukt von 4,6-Dinitro-1,3-xylol mit 2 Mol m-Nitro-benzaldehyd[1]) der Hydrierung unterworfen und das Tetramin VI erhalten; dieses verharzt ebenfalls unter den Bedingungen der *Thiele-Dimroth*'schen Synthese.

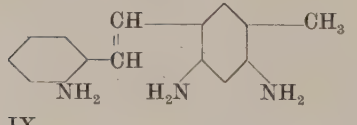
Da die Kondensation des Dinitro-xylols mit ortho-Nitro-benzaldehyd (zwecks Synthese des Tetramins III) nicht gelingt, haben wir sie mit o-Acetamino-benzaldehyd ausgeführt. Hier tritt aber leider nur einmalige Kondensation zu VII ein, das durch Verseifung in den Amino-dinitro-Körper VIII und durch folgende katalytische Reduktion in das Triamin IX übergeht. Bei der Reaktion nach *Thiele-Dimroth* wurde an Stelle des möglicherweise zu erwartenden 5-Methyl-6-amino-indols neben Harz nur etwas gewöhnliches Indol erhalten, ein Zeichen, dass der „äussere" Benzolkern links sich den Pyrrolring angegliedert hat.



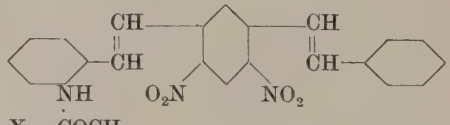
VII



VIII



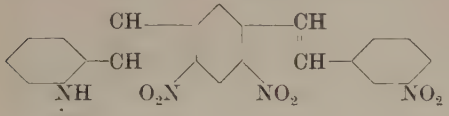
IX



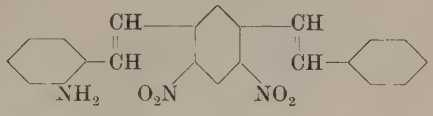
X

[1]) *P. Ruggli* und *O. Schmid*, Helv. **18**, 253 (1935).

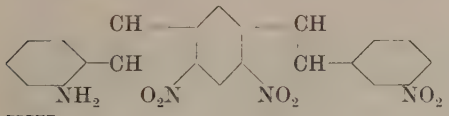
Das Kondensationsprodukt von Dinitro-xylol mit o-Acetamino-benzaldehyd (VII) liess sich auf der anderen Seite erneut kondensieren. Es kondensiert zwar nicht mehr mit einer zweiten Molekel o-Acetamino-benzaldehyd, wohl aber mit gewöhnlichem Benzaldehyd zu X und mit m-Nitro-benzaldehyd zu XI. Beide Produkte wurden verseift zu dem Amino-dinitro-Körper XII bzw. dem Amino-trinitro-Körper XIII; letzterer war sehr schwer zu reinigen. Aus XII entstand bei der Hydrierung ein schönes gelbes Triamin XIV, aus XIII ein weniger gut krystallisiertes Tetramin (vermutlich XV), das nur in sehr kleiner Menge und nicht rein erhalten werden konnte. Das Triamin XIV gab bei der *Thiele-Dimroth*-Reaktion neben Harz etwas gewöhnliches Indol. Dieses stammt wieder aus der linken Hälfte der Molekel, welche dem o,o'-Diamino-stilben entspricht.



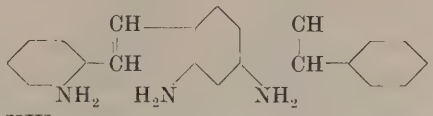
XI



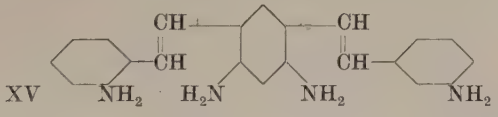
XII



XIII



XIV



XV

Experimenteller Teil.

Versuche mit 1,3-Di-styryl-4,6-diamino-benzol (Formel IV).

Sowohl die trockene Mischung der Base mit ihrem eigenen Chlorhydrat als auch mit 1 Mol Anilin-chlorhydrat gab beim Erhitzen im Vakuum nur braune Harze. Daher wurden 6 g Chlorhydrat mit 4 g scharf getrockneter Soda vermischt im Destillierkölbchen 25 Minuten im Vakuum auf 165—170° erhitzt und die Temperatur dann innert 10 Minuten auf maximal 220° gesteigert. Unter Sintern destillierte eine sehr geringe Menge eines grünlichen Öles über. Nach Erkalten wurde der harzige braune Kolbenrückstand pulverisiert und in Äther gelöst. Beim teilweisen Verdunsten krystallisierten gelbliche verfilzte Nädelchen, die abgesaugt und getrocknet 0,52 g wogen und einen noch unscharfen Schmelzpunkt von 212° zeigten. Durch Umkrystallisation aus Benzol (1 g in 20 cm³) unter Zusatz von Tierkohle, Xylol (1 g in 10 cm³), Benzol und Toluol wurden schliesslich gelbliche federförmige Nädelchen vom konstanten Smp. 218° erhalten.

4,195 mg Subst. gaben 13,500 mg CO_2 und 2,300 mg H_2O
4,045 mg Subst. gaben 0,2381 cm³ N_2 (16°, 718 mm)

$C_{16}H_{13}N$	Ber. C 87,63	H 5,98	N 6,39%
	Gef. „ 87,77	„ 6,13	„ 6,57%

Für $C_{16}H_{13}N$ liesse sich schematisch ein 5-Styryl-indol annehmen, doch sprechen die Reaktionen dagegen. Auch für die doppelte Formel hat man keine Anhaltspunkte.

Das Acetylderivat zeigte den Smp. 178°, das Benzalderivat den Smp. 174°. Letzteres wurde durch zweistündiges Erwärmen mit der vierfachen Menge Benzaldehyd im Wasserbad hergestellt; es krystallisierte nach 12-stündigem Stehen und wurde durch Waschen mit Alkohol gereinigt. Dies beweist, dass ein primäres Amin vorlag.

Darstellung von 2-Nitro-stilben.

Da wir grössere Mengen benötigten, wurden die in Betracht kommenden Darstellungsmethoden experimentell verglichen.

a) Aus 2-Nitro-4-amino-stilben[1]). 40 g Sulfat dieses Nitroamins[2]) wurden in eine Mischung von 200 g Eis und 50 cm³ konz. Schwefelsäure eingetragen und nach guter Benetzung innerhalb einer Stunde mit 30 g Natriumnitrit in 80 cm³ Wasser am Rührwerk diazotiert. Nach einer weiteren halben Stunde wurde durch ein Stoffilter abgesaugt, mit 50 cm³ verdünntem und 60 cm³ absolutem Alkohol gewaschen und bei 50° getrocknet. Ausbeute 45—50 g. Die Verkochung von 45 g Diazonium-sulfat mit Amylalkohol und Naturkupfer C erfolgte in einer Portion nach *Stoermer* und *Prigge* und gab nach Destillation mit überhitztem Wasserdampf 11—12 g reines 2-Nitro-stilben vom Smp. 73°.

b) Durch Kondensation von 2-Nitro-phenyl-essigsäure mit Benzaldehyd. Die Kondensation dieser Körper mit Hilfe von Piperidin, welche nach Decarboxylierung ähnlich der bekannten Darstellung von 4-Nitro-stilben[3]) zum 2-Nitro-stilben führen sollte, gelingt nach *W. Borsche*[4]) sowie *L. Stoermer* und *L. Prigge*[5]) mit diesem Kondensationsmittel in der o-Reihe nicht. Wir haben sie nach erneutem Studium positiv durchführen können, doch ist die Ausbeute schlecht. Es lag uns mehr daran, die prinzipielle Frage der Kondensierbarkeit zu prüfen.

Zunächst wurde aus o-Nitro-toluol und Oxalester mit Kaliumäthylat nach *W. Wislicenus*[6]) o-Nitro-phenyl-brenztraubensäure-ester dargestellt. Seine Verseifung wurde insofern vereinfacht, als je 30 g Ester in 300 cm³ 10-proz. Schwefelsäure an der Turbine emulgiert und unter weiterem Rühren im Wasserbad 9 Stunden erwärmt wurden. Die beim Erkalten erhaltene Säure (16 g Reinsubstanz vom Smp. 120° aus Benzol) wurde nach *Reissert*[7]) mit Hydroperoxyd zu o-Nitro-phenyl-essigsäure oxydiert.

4 g o-Nitro-phenyl-essigsäure wurden mit 3 g Benzaldehyd auf 150° erhitzt und innert 60 Minuten portionsweise mit der Lösung von 0,2 cm³ Piperidin in 1,8 cm³ Xylol versetzt. Es trat bald schwache Kohlendioxydentwicklung ein. Nachdem während 6 Stunden bei 155—160° kondensiert worden war, wurde erkalten gelassen. Da aus dem dunkelbraunen Öl auch bei längerem Stehen nichts krystallisierte, wurde mit Wasserdampf destilliert. Mit den ersten 35 cm³ Destillat gingen 1,28 g Benzaldehyd sowie das

[1]) *Pfeiffer* und *Monath*, B. **39**, 1305 (1906); *Stoermer* und *Prigge*, A. **409**, 34 (1915).

[2]) *Thiele* und *Escales*, B. **34**, 2846 (1901); Darstellung des Sulfats nach *Sachs* und *Hilpert*, B. **39**, 902 (1906).

[3]) Aus p-Nitro-phenyl-essigsäure und Benzaldehyd nach *Pfeiffer* und *Sergiewskaja*. B. **44**, 1107 (1911).

[4]) B. **42**, 3600 (1909).

[5]) A. **409**, 34 (1915).

[6]) A. **436**, 45 (1924).

[7]) B. **30**, 1043 (1897); B. **41**, 3925 (1908).

Xylol über, mit den folgenden 100 cm³ 0,76 g o-Nitrotoluol[1]) und schliesslich eine geringe Menge o-Nitro-stilben. Der dunkle ölige Kolbenrückstand wurde durch Schütteln mit Natronlauge und Äther von einer Säure befreit und der Äther nach Waschen mit Wasser und Trocknen abdestilliert. Das verbleibende Öl krystallisierte und ergab nach Umlösen aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle 0,5 g reines o-Nitro-stilben vom Smp. 73°.

Die zur Reinigung verwendete Natronlauge ergab beim Ansäuern 1,3 g einer fast weissen krystallisierten Säure, die nach Umlösen aus 4 cm³ Eisessig grosse gelbliche Blättchen von α-(o-Nitrophenyl)-zimtsäure $C_6H_5 \cdot CH = C(C_6H_4NO_2)COOH$ ergab; Smp. 193°. Diese Säure wurde von *Borsche*[2]) aus Benzaldehyd und o-Nitro-phenyl-essigsaurem Natrium nach der *Perkin*'schen Zimtsäure-Synthese durch langes Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid erhalten.

Wir stellten noch fest, dass diese Säure beim Erhitzen mit Piperidin bei 160° langsam, bei 190° rasch Kohlendioxyd verliert und in o-Nitro-stilben übergeht. Die 2-Nitro-phenyl-essigsäure wird beim Erhitzen mit Piperidin schon zwischen 90°—120° allmählich zu Kohlendioxyd und 2-Nitro-toluol gespalten.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass die geringe Ausbeute bei der Kondensation von o-Nitro-phenyl-essigsäure mit Benzaldehyd nicht so sehr auf mangelnde Reaktionsfähigkeit des Methylens zurückzuführen ist als vielmehr auf die gleichzeitige Konkurrenzreaktion, d. h. Decarboxylierung der o-Nitro-phenyl-essigsäure zu o-Nitro-toluol.

In der Erwartung, dass die störende Decarboxylierung beim Ester der o-Nitro-phenyl-essigsäure ausbleibe, haben wir diesen ebenfalls mit Benzaldehyd und Piperidin bei 145° 7 Stunden kondensiert und in schlechter Ausbeute den (noch unbekannten) Ester der α-(o-Nitrophenyl)-zimtsäure erhalten. Er wurde mit einem aus α-(o-Nitrophenyl)-zimtsäure durch Verestern mit Alkohol und Chlorwasserstoffgas erhaltenen Produkt identifiziert; Smp. 96°.

c) Durch Kondensation von o-Nitro-benzaldehyd mit phenylessigsaurem Natrium. Die von *M. Bakunin* und *T. Vitale*[3]) auf 80% Ausbeute verbesserte Kondensation führt zur α-Phenyl-o-nitro-zimtsäure $o\text{-}O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH = C(C_6H_5) \cdot COOH$, die sich von der zuvor besprochenen Säure nur durch die Stellung des Carboxyls unterscheidet. Ihre Decarboxylierung mit Chinolin und Kupferpulver verlief zwischen 160 und 200°, doch waren neben Harz nur 10% an reinem o-Nitro-stilben zu isolieren.

2-Amino-stilben (V) wurde nach *F. Sachs* und *S. Hilpert*[4]) aus 20 g 2-Nitro-stilben durch Reduktion mit Stannochlorid dargestellt; Ausbeute 10,5 g oder 65%. Beim Versuch, die Substanz durch Hydrierung von 2-Nitro-stilben in Gegenwart von Nickelkatalysator zu erhalten, wird die Doppelbindung leicht mithydriert, so dass man auch bei rechtzeitiger Unterbrechung wegen der längeren Reinigung nur mässige Ausbeuten erhält. — Beim Erhitzen der Base mit ihrem Chlorhydrat auf 180° erhielt man nur Harze.

---

[1]) Entstanden durch Decarboxylierung der Nitro-phenyl-essigsäure; vgl. weiter unten. [2]) B. **42**, 3600 (1909). [3]) C. **1929**, I. 1455. [4]) B. **39**, 904 (1906).

1,3-Di-(m-nitro-styryl)-4,6-dinitrobenzol[1]).

Verbesserte Darstellung. 28 g m-Nitro-benzaldehyd werden mit 16 g 4,6-Dinitro-1,3-xylol unter Rühren am Rückflusskühler zum Schmelzen gebracht. Es werden insgesamt 30 Tropfen Piperidin als Kondensationsmittel zugegeben, und zwar in Portionen von je zehn Tropfen zu Beginn, nach 3 und nach 6 Stunden. Unter ständigem Rühren wird 9 Stunden bei 175—185° kondensiert, wobei das zurückfliessende Piperidin sich ständig aufs neue mit der Reaktionsmasse vermischt. 5 Stunden nach Beginn verwandelt sich die vorher dünnflüssige Schmelze in eine halbfeste dunkle Masse, die im weiteren Verlauf der Kondensation vollkommen erstarrt. Sie wird nach Erkalten pulverisiert, zweimal mit je 100 cm³ Aceton eine halbe Stunde ausgekocht und schliesslich heiss abgesaugt. Es verbleiben 28 g gelboliver verfilzter Nädelchen vom Smp. 292—294°. Sie sind fast unlöslich in heissem Alkohol, Essigester (0,01 g in 100 cm³), Eisessig, Amylalkohol, Xylol, Cymol, löslich dagegen in heissem Nitrobenzol (1 g in 6 cm³ von 190°), weniger in Acetylentetrachlorid, Piperidin und Epichlorhydrin und krystallisieren aus diesen Lösungsmitteln in feinsten gelben Nädelchen vom konstanten Smp. 295°.

1,3-Di-(m-amino-styryl)-4,6-diamino-benzol (Formel VI).

10 g Di-(m-nitrostyryl)-4,6-dinitrobenzol werden in 80 cm³ Nitrobenzol gelöst und die gelbe Lösung in 400 cm³ kalten Alkohol eingerührt. Dadurch erhält man es in feinster Pulverform, die wegen der Schwerlöslichkeit für Reduktionsversuche erforderlich ist. Die zur Entfernung von Nitrobenzol eine halbe Stunde mit Alkohol ausgekochte Masse wird in einer Mischung von 400 cm³ Essigester, 200 cm³ Alkohol und 50 cm³ Wasser suspendiert und nach Zusatz von 30 g Nickelkatalysator nach *H. Rupe* mit Wasserstoff bei 55 bis 60° geschüttelt. Nach 15 Stunden und Aufnahme von 5350 cm³ Wasserstoff (berechnet 5820 cm³)kam die Hydrierung zum Stillstand. Die gelbe, stark grün fluorescierende Lösung engt man im Vakuum bei 40—45° so weitgehend wie möglich ein. Beim Erkalten und längerem Stehen krystallisieren nur etwa 3 g braune, verharzte Krystalle, die auf Ton abgepresst, aus Toluol umkrystallisiert (wobei ein wesentlicher Teil verharzt), in warmem Chloroform aufgenommen und fraktioniert mit Petroläther gefällt werden. Schliesslich krystallisiert man zweimal aus Xylol um und erhält hellgelbe Kryställchen vom Smp. 190—191°.

4,375 mg Subst. gaben 12,455 mg CO_2 und 2,470 mg H_2O
4,670 mg Subst. gaben 0,6938 cm³ N_2 (15°, 715 mm)

$C_{22}H_{22}N_4$ Ber. C 77,14 H 6,48 N 16,38%
Gef. „ 77,64 „ 6,32 „ 16,57%

Verhalten bei der Chlorhydrat-Schmelze. 0,8 g eines nicht ganz reinen Produktes wurden mit der äquivalenten Menge seines Chlorhydrats unter Evakuieren 30 Minuten auf 165°, dann noch 5 Minuten auf 180° erhitzt. Braune Masse, die weder für sich noch in Form von Derivaten krystallisierte.

[1]) Helv. **18**, 253 (1935). Kondensationen von Dinitro-m-xylol mit o- und p-Nitrobenzaldehyd ergaben nur Harze.

o-Amino-benzaldehyd.

Nach folgendem Verfahren erhält man eine wesentlich bessere Ausbeute als früher[1]).

40 g technischer o-Nitrobenzaldehyd werden in einem Gemisch von 200 cm³ Essigester, 200 cm³ Alkohol und 40 cm³ Wasser gelöst und in einer Zweiliterflasche bei Gegenwart von 50 g Nickelkatalysator auf der Schüttelmaschine hydriert. Obwohl sich der o-Nitrobenzaldehyd in einem bedeutend geringeren Volum löst, ist es nach unseren Erfahrungen angezeigt, die obigen Verhältnisse zu wählen, weil beim Arbeiten mit konzentrierteren Lösungen die Hydrierung viel weniger glatt und unter reichlicher Bildung von Nebenprodukten verläuft. Die Reduktion geht unter Selbsterwärmung der Lösung auf 45° vor sich. In 4 Stunden sind 17 900 cm³ Wasserstoff (ber. 17 820 cm³) aufgenommen. Man unterbricht nun (die Hydrierung schien in einigen Fällen weiter gehen zu wollen) und saugt den Katalysator ab. Das grünliche Filtrat, das die gesamte Substanz enthält, wird im Vakuum bei 30—40° möglichst eingeengt und der ölige dunkle Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Der o-Aminobenzaldehyd geht als grünlichgelbes Öl über und erstarrt in der eisgekühlten Vorlage bald zu hellen glänzenden Blättchen. Nach 2 Stunden ist die Destillation beendet. Das Destillat (2,5 Liter) wird mit 300 g Kochsalz versetzt und der gut krystallisierte Aldehyd abgesaugt, mit wenig frischem Wasser gewaschen, auf Ton abgepresst und im Vakuum über Schwefelsäure 24 Stunden getrocknet. Die Ausbeute beträgt dann 24,3 g oder 76% der Theorie; Smp. 38°.

o-Acetamino-benzaldehyd wurde durch Erwärmen des o-Aminobenzaldehyds mit dem gleichen Gewicht Essigsäure-anhydrid in bekannter Weise dargestellt. Aus 20 g wurden 17—18 g der Acetylverbindung in schönen farblosen Nädelchen vom richtigen Smp. 71° erhalten.

1-(o-Acetamino-styryl)-3-methyl-4,6-dinitro-benzol (Formel VII).

10 g o-Acetamino-benzaldehyd und 6 g 4,6-Dinitro-m-xylol werden in einem Kölbchen bei 100° zusammengeschmolzen, mit 10 Tröpfchen Piperidin versetzt und unter langsamem mechanischen Rühren bei 130—125° eine Stunde und dann noch weitere zwei Stunden bei 120° kondensiert. Die Schmelze färbt sich dabei hellbraun und nach 45—60 Minuten tritt Krystallisation gelber Nädelchen ein, die sich noch etwas vermehren. Es ist zweckmässig, nach beendeter Reaktion in die noch heisse Schmelze 25 cm³ kalten Alkohol einzurühren und die noch warme Suspension abzusaugen. Auf dem Filter bleiben verfilzte, rein gelbe Nädelchen zurück, die mit 5 cm³ warmem Alkohol verrührt[2]), abgesaugt und auf dem Wasserbad

[1]) *Friedländer*, B. **15**, 2572 (1882); B. **17**, 456 (1884). *Bamberger*, B. **34**, 1329 (1901); B. **60**, 319 (1927). *Nord*, B. **52**, 1711 (1919).

[2]) Der Alkohol enthält nur harzige Bestandteile.

getrocknet werden. Ausbeute 4,9 g vom Rohsmp. 249—251°. Durch mehrmalige Umkrystallisation aus Eisessig erhält man gelbe Nädelchen vom konstanten Smp. 256°. Sie sind schwer löslich in heissem Alkohol, wenig löslich in Essigester, Benzol, Xylol, löslich in Aceton.

$C_{17}H_{15}O_5N_3$ Ber. N 12,32 Gef. N 12,88%

1-(o-Amino-styryl)-3-methyl-4,6-dinitro-benzol (Formel VIII).

5 g des Kondensationsproduktes aus o-Acetamino-benzaldehyd und Dinitro-m-xylol (voriges Präparat) werden in 100 cm³ siedendem Eisessig gelöst und zur orange gefärbten Lösung portionsweise nach je 15 Minuten fünfmal 10 cm³ 20-proz. Salzsäure zugesetzt. Nach einstündigem Kochen beginnt aus der vorher klaren Lösung die Krystallisation gelboliver Nädelchen des Chlorhydrats. Die Suspension wird noch 6 Stunden weiter gekocht, das Chlorhydrat abgesaugt und durch Zerreiben mit etwas Alkohol und wässrigem Ammoniak zerlegt, das Filtrat mit Ammoniak ebenfalls weitgehend neutralisiert und die ziegelbraunen Flocken des Nitro-amins zusammen abgesaugt und auf dem Wasserbad getrocknet. Ausbeute 4,2 g vom Rohsmp. 175—178°. Durch Lösen in 30 cm³ siedendem Toluol und Abfiltrieren von etwas ungelöstem Ausgangsmaterial erhält man 3,9 g Kryställchen, die aus Essigester in schönen ziegelroten Blättchen vom konstanten Smp. 183° krystallisieren.

4,110 mg Subst. gaben 9,025 mg CO_2 und 1,610 mg H_2O
4,375 mg Subst. gaben 0,5596 cm³ N_2 (16°, 711 mm)
$C_{15}H_{13}O_4N_3$ Ber. C 60,17 H 4,38 N 14,05%
Gef. „ 59,89 „ 4,38 „ 14,13%

1-(o-Amino-styryl)-3-methyl-4,6-diamino-benzol oder 3-Methyl-4,6,2'-triamino-stilben (Formel IX).

5 g des vorigen Produktes wurden in einer Mischung von 150 cm³ Alkohol und 30 cm³ Wasser gelöst und in Gegenwart von 25 g Nickelkatalysator mit Wasserstoff bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach 120 Minuten und einer Wasserstoffaufnahme von insgesamt 2160 cm³ (ber. 2248 cm³) kam die Hydrierung zum Stillstand. Vom Katalysator wurde abgesaugt und das hellgelbe, stark grün fluorescierende Filtrat auf dem Wasserbad bis auf 50 cm³ abdestilliert. Beim Erkalten krystallisierten 2,8 g Triamin in gelben, feinkrystallinen Nädelchen vom Rohsmp. 148—149° aus. Beim freiwilligen Verdunsten des Filtrates krystallisierten noch weitere 0,9 g in hellbraunen, etwas schmierigen Flocken, die nach Lösen aus 15 cm³ Alkohol denselben Schmelzpunkt zeigten. Rohausbeute 3,7 g statt 4,0 g. Durch wiederholte Umkrystallisation aus Amylalkohol (1 g in 5 cm³) und Alkohol (1 g in 20 cm³) wurden gelbe Nädelchen vom konstanten Smp. 152° erhalten.

Das Triamin krystallisiert aus Alkohol in Nädelchen, die zu kugeligen Drusen angeordnet sind, sehr leicht löslich in kaltem Eisessig, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, mässig löslich in Benzol und Xylol.

4,660 mg Subst. gaben 0,7330 cm³ N_2 (16°, 711 mm)
$C_{15}H_{17}N_3$ Ber. N 17,57 Gef. N 17,38%

Verhalten bei der Chlorhydrat-Schmelze. 1 g Amin wurde in Aceton gelöst und durch kurzes Einleiten von Chlorwasserstoff das pulvrige graue Chlorhydrat gefällt; 1,3 g.

1,3 g Chlorhydrat, innig gemischt mit 1 g Amin, wurden langsam erhitzt. Bei 90° trat Sintern der Substanz ein, die aber bei 120° wieder zu einem gelbbraunen Kuchen erstarrte. Dann wurde die Temperatur 30 Minuten bei 160° gehalten. Die Masse beschlug sich dabei oberflächlich mit einer weissen Substanz. Es wurde nun im Vakuum weitere 30 Minuten bei 165° erhitzt, wobei der weisse Beschlag als helles Öl abdestillierte. Die Schlusstemperatur betrug 175°.

Das nach Erkalten krystallin erstarrte Öl wog 0,25 g, der braune feste Kolbenrückstand 1,4 g (Harz, nicht krystallisierbar). Das Destillat zeigte typischen Indolgeruch, gab eine violette Färbung auf einem mit konz. Salzsäure getränkten Fichtenspan, war etwas löslich in heissem Wasser und krystallisierte daraus in hellen Blättchen vom Smp. 52°. Es war identisch mit Indol (Smp. 52°). Aus der alkoholischen Lösung war mit Pikrinsäure das gut krystallisierte braunrote Pikrat fällbar.

1-(o-Acetamino-styryl)-3-styryl-4,6-dinitro-benzol (Formel X).

3 g des einseitigen Kondensationsproduktes aus o-Acetaminobenzaldehyd und 4,6-Dinitro-m-xylol (VII) werden in 8 cm³ siedendem Benzaldehyd gelöst und mit 3 Tröpfchen Piperidin versetzt. Bei Steigerung der Temperatur auf 160° tritt lebhaftes Sieden unter Spratzen und Wegkochen des Kondensationswassers ein. Nach 30 Minuten ist die Schmelze zu einer Masse von gelborangen verfilzten Nädelchen erstarrt, die mit 25 cm³ kaltem Alkohol verrührt und abgesaugt wird. Man erhält 2,75 g Krystalle vom Rohsmp. 265°; Umkrystallisation aus Piperidin, Nitro-benzol und Eisessig gibt orangegelbe verfilzte Nädelchen vom Smp. 267°.

4,450 mg Subst. gaben 10,995 mg CO_2 und 1,995 mg H_2O
3,920 mg Subst. gaben 0,3582 cm³ N_2 (22°, 715 mm)
$C_{21}H_{19}O_5N_3$ Ber. C 67,10 H 4,46 N 9,79%
Gef. „ 67,39 „ 5,00 „ 9,95%

1-(o-Amino-styryl)-3-styryl-4,6-dinitro-benzol (Formel XII).

4,3 g des vorigen Produktes vom Smp. 267° werden in 100 cm³ siedendem Eisessig suspendiert und unter Kochen am Rückfluss innert drei Stunden portionsweise mit 40 cm³ 10-proz. Salzsäure versetzt. Nach zwölfstündigem Kochen ist vollständige Umwandlung in die gelboliven gröberen Nädelchen des Amin-Chlorhydrates eingetreten. Das nach Erkalten abgesaugte Produkt wird mit 10 cm³ Alkohol angeteigt und tropfenweise unter Rühren mit konz. wässrigem Ammoniak zerlegt. Die nach Erwärmen mit etwas Wasser abge-

saugte blutrote Substanz besass den Smp. 191—192°; Ausbeute 3,9 g. Umkrystallisation aus 60 cm³ Essigester gibt dunkelrote Nädelchen vom konstanten Smp. 193°. Totalausbeute unter Aufarbeitung der Mutterlauge 4,05 g; ber. 4,1 g. 0,5 g aus 120 cm³ Alkohol umkrystallisiert gaben prächtig dunkelrote Nädelchen vom Smp. 193°.

4,445 mg Subst. gaben 11,135 mg CO_2 und 1,815 mg H_2O
4,090 mg Subst. gaben 0,4239 cm³ N_2 (23°, 717 mm)
$C_{22}H_{17}O_4N_3$ Ber. C 68,19 H 4,43 N 10,86%
Gef. „ 68,32 „ 4,57 „ 11,28%

1-(o-Amino-styryl)-3-styryl-4,6-diamino-benzol (Formel XIV).

4 g des roten Nitro-amins vom Smp. 193° wurden in 100 cm³ Essigester, 100 cm³ Alkohol und 20 cm³ Wasser suspendiert und bei Gegenwart von 10 g Nickelkatalysator 70 Minuten lang hydriert. Die hellgelbe, intensiv grün fluorescierende Lösung gab nach Einengen und Erkalten 3 g schöne hellgelbe grünstichige Nädelchen vom Smp. 145°, wozu noch 0,3 g aus der Mutterlauge hinzukamen. Schöne Nädelchen aus heissem Alkohol (1 g: 5 cm³), sehr leicht löslich in kaltem Eisessig, Essigester, Chloroform und Aceton, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff. Aus warmem Benzol kleine gelbe Nädelchen.

4,770 mg Subst. gaben 14,050 mg CO_2 und 2,770 mg H_2O
4,480 mg Subst. gaben 0,5470 cm³ N_2 (23°, 715 mm)
$C_{22}H_{21}N_3$ Ber. C 80,68 H 6,47 N 12,85%
Gef. „ 80,33 „ 6,50 „ 13,25%

Verhalten bei der Chlorhydrat-Schmelze. 0,7 g dieses Triamins wurden in 40 cm³ Äther und 4 cm³ Aceton gelöst und durch Einleiten von Chlorwasserstoff als Chlorhydrat gefällt. Dieses wurde mit 0,7 g freiem Amin innig gemischt und trocken im evakuierten Destillierkölbchen 35 Minuten auf 165° erhitzt, wobei sich die Masse in ein braunes Harz verwandelte und geringe Mengen eines farblosen Öles abdestillierten. Letzteres krystallisierte beim Erkalten und erwies sich durch den Schmelzpunkt und den Mischsmp. 52°, durch den Geruch und weitere Reaktionen als Indol; Ausbeute 0,1 g. Der Kolbenrückstand enthielt noch eine weitere kleine Menge Indol, gab aber sonst keine krystallisierenden Substanzen.

1-(o-Acetamino-styryl)-3-(m-nitro-styryl)-4,6-dinitro-benzol (Formel XI).

5 g 1-(o-Acetamino-styryl)-3-methyl-4,6-dinitro-benzol (VII) werden mit 6 g m-Nitro-benzaldehyd zusammengeschmolzen und zu der gelben klaren Schmelze bei 190° 6 Tröpfchen Piperidin zugesetzt, wobei sich die Flüssigkeit tiefbraun färbt. Man lässt auf 160° abkühlen und hält 3 Stunden bei dieser Temperatur. Die dunkelbraune Schmelze wird nach Erkalten gepulvert, zweimal mit 25 cm³ Alkohol zur Entfernung des überschüssigen m-Nitro-benzaldehyds ausgekocht und getrocknet; 4,0 g. Zur Reinigung wird das Produkt aus Nitrobenzol von 160° umkrystallisiert: verfilzte Nädelchen,

Smp. 268° (Zersetzung). Aus Eisessig erhält man orange-gelbe feine Nädelchen vom konstanten Smp. 270°.

4,820 mg Subst. gaben 10,715 mg CO_2 und 1,695 mg H_2O
4,785 mg Subst. gaben 0,5375 cm³ N_2 (21°, 716 mm)
$C_{24}H_{18}O_7N_4$ Ber. C 60,74 H 3,83 N 11,82%
Gef. „ 60,63 „ 3,93 „ 12,28%

1-(o-Amino-styryl)-3-(m-nitro-styryl)-4,6-dinitro-benzol (Formel XIII).

2 g des Acetylderivates vom Smp. 270° (voriges Präparat) wurden in 50 cm³ heissem Eisessig suspendiert und nach Zusatz von 25 cm³ 10-proz. Salzsäure 12 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die orangegelben Nädelchen verwandelten sich in ein olivgraues feinkrystallinisches Chlorhydrat um, das nach Erkalten abgesaugt und mit 5 cm³ Alkohol unter tropfenweisem Zusatz von Ammoniak verrieben wurde. Die roten Flocken wurden nach Verdünnen mit Wasser und Erwärmen auf 50° (zwecks besserer Filtrierbarkeit) abgesaugt und auf Ton gepresst; Ausbeute 1,5 g vom unscharfen Smp. 232°.

Die Substanz ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, etwas besser in Anisol, gut löslich in heissem Nitrobenzol. Zur Reinigung wurde sie durch längeres Kochen mit 50 cm³ Dioxan fast vollständig gelöst und die aus dem Filtrat erhaltenen Krusten noch zweimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert, wodurch der Schmelzpunkt (Zersetzung) auf 249—250° gesteigert werden konnte.

$C_{22}H_{16}O_6N_4$ Ber. C 61,09 H 3,73 N 12,97%
Gef. „ 61,45 „ 4,23 „ 13,52%

Die Reduktion zum Tetra-amin (Formel XV) erfolgte durch Hydrierung, verlief aber schlecht; es entstand reichlich Harz, aus welchem mit heissem Toluol und Xylol wenige gelbe Nädelchen erhalten werden konnten, die wegen ihrer Unreinheit nicht weiter untersucht wurden.

Curriculum vitae.

Ich, Otto Schmid, von Muttenz (Kt. Baselland), wurde in Muttenz am 19. Juli 1909 als Sohn des Otto Schmid, Bahnbeamter in Muttenz, und der Marie geb. Spänhauer geboren.

Nach vierjährigem Besuch der Gemeindeschule Muttenz bezog ich im Jahre 1920 die Realschule in Basel und bestand an dieser Anstalt im Frühjahr 1928 die Reifeprüfung.

Seit 1928 als Student der Philosophie an der Universität Basel immatrikuliert, besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren: Bächtold, Baumgarten, Bernoulli, Buchner, Bürki, Buxtorf, Erlenmeyer, Fichter, Häberlin, Hagenbach, Ruggli, Rupe, Salin, Wehrli, Zehnder, Zickendraht.

Anfangs 1933 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Ruggli an der Farbstoffabteilung der chemischen Anstalt meine Doktorarbeit, nachdem ich die Vorexamina in anorganischer Chemie im Mai 1931, in organischer Chemie im November 1932 bestanden hatte. Als Nebenfach im Doktorexamen bestand ich die Prüfung in Geologie-Paläontologie am 10. Mai 1932, in Experimental-Physik am 18. Januar 1934, und in Physikalischer Chemie am 28. Juni 1934.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. Ruggli, möchte ich für die vielen wertvollen Ratschläge während meiner Doktorarbeit und die besondere Förderung während meiner Assistentenzeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.